

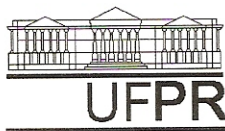
CARLA DANIELE CANESTRARO

**DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS:
ESTUDO DE CAMADAS ATIVAS E ELETRODOS**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutora. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. Lucimara Stolz Roman

**Curitiba
2010**

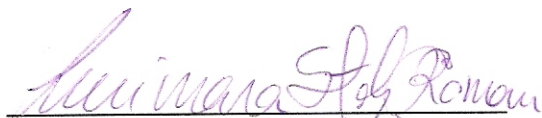


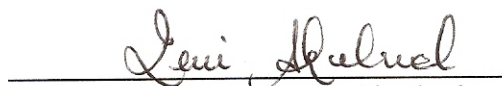
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais
Setor de Tecnologia

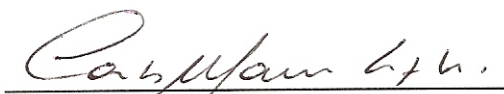
RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

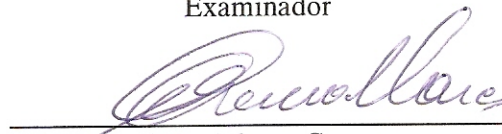
Aos cinco dias do mês de março de 2010, no auditório do CESEC - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais a Banca Examinadora para a trigésima sétima defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além da vice-coordenadora do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, foi constituída pelos professores doutores: Prof.^a Dr.^a Lucimara Stolz Roman (UFPR), Prof.^a Dr.^a Leni Campos Akcelrud (UFPR), Carlos Mauricio Lepienski (UFPR), Marco Cremona (PUC-RJ) e Antonio Ferreira da Silva (UFBA). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidato **CARLA DANIELE CANESTRARO** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada **“DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS: ESTUDO DE CAMADAS ATIVAS E ELETRODOS”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 62 e 63 da resolução 62/03 de 22.07.2003).

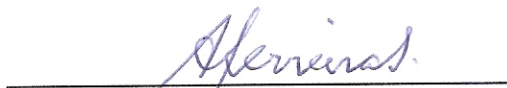
Curitiba, 05 de março de 2010.


Prof.^a Dr.^a Lucimara Stolz Roman
Orientador


Prof.^a Dr.^a Leni Campos Akcelrud
Examinador


Prof. Dr. Carlos Mauricio Lepienski
Examinador


Prof. Dr. Marco Cremona
Examinador


Prof. Dr. Antonio Ferreira da Silva
Examinador

À minha mãe, com amor.

"...Os átomos se associaram e se tornaram moléculas. Estas se constituíram em aminoácidos, estes em proteínas, estas em células. As células se agrupam em sistemas, os sistemas em órgãos, os órgãos em seres. Os seres em espécies, as espécies em famílias, as famílias em grupos. Os grupos em sociedades, as sociedades em nações, as nações em continentes. Os continentes em mundos, os mundos em galáxias, as galáxias no universo.(...) Tem que haver uma energia maior que compõe neste instante o raciocínio micro e macro, e tudo regido pelas mesmas leis, pela mesma lógica: Deus!"

Por Eduardo Aquino em "Bem-vindo à Vida".

Agradecimentos

Gostaria de iniciar agradecendo à minha orientadora Profa. Lucimara Stolz Roman, pelos 7 anos de trabalho juntas, incluindo mestrado, estágio empresarial e doutorado. Pela atenção, paciência, motivação e amizade.

Agradeço ao Prof. Clas Persson, que me orientou no estágio de doutoramento no Instituto Real de Tecnologia (KTH) em Estocolmo, Suécia.

Ao Laboratório de Propriedades Ópticas da UFBA (LaPO), em especial às pessoas que colaboraram no trabalho apresentado no Capítulo 2 desta tese: Prof. Antônio Ferreira da Silva, Prof. Denis David, Prof. Iuri Pepe e Marcus da Silva.

Às professoras Regina Melo e Liliana Micaroni e ao Dr. Rogério Valaski pela síntese eletroquímica do polímero PT no Laboratório de Eletroquímica Aplicada e Polímeros (LEAP – UFPR) e pelas discussões sobre dispositivos fotovoltaicos.

À Dra. Paula Rodrigues pela síntese química do polímero PFTBT, ao Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa (LaPPS – UFPR), em especial à Profa. Leni Akcelrud, pela colaboração.

Ao Prof. Aldo Zarbin, à Profa. Mariane Schnitzler e à Profa. Marcela Mohallem pela síntese dos nanotubos de carbono e das nanopartículas de ouro no Grupo de Química de Materiais (GQM – UFPR).

Aos professores do departamento de Física da UFPR: Marlus Koehler e Marcos Gomes E. da Luz, pela contribuição teórica nas discussões dos trabalhos.

Ao laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (DiNE – UFPR) que durante este tempo foi como minha segunda casa, e meus colegas de trabalho, como meus irmãos.

Aos meus amigos queridos, que ao lerem estes agradecimentos saberão o quão grande foi a contribuição deles nesta etapa da minha vida profissional. Seria injusto esquecer algum nome aqui, pois todas as pessoas que estiveram comigo, seja por alguns dias ou alguns anos, foram muito especiais para mim.

À minha família, pelo carinho e compreensão.

Às agências financiadoras: CAPES, CNPq/Universal, CNPq/CT-Energ, Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos/CNPq, INEO (Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica), SI (Instituto Sueco).

Muito Obrigada.

Lista de figuras

Figura 1.1 – Espectro da radiação solar no topo da atmosfera (curva superior) e ao nível do mar (curva inferior), para atmosfera média e Sol no zênite.....32

Figura 1.2 – Exemplos de polímeros conjugados: Poliacetileno (a), Politiofeno (b) e Poli (p-fenileno vinileno) (c). Na figura, “S” simboliza átomos de enxofre.....34

Figura 1.3 – Níveis de energia de um diagrama de orbital molecular em uma ligação dupla entre carbonos. A diferença de energia entre estados ligante e anti-ligante (*) é menor em uma ligação π comparada a uma ligação σ34

Figura 1.4 –Diagrama de energia para a molécula de benzeno (a). A interação entre os orbitais π produz uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelham à uma estrutura de banda: HOMO, orbital mais alto ocupado e LUMO, orbital mais baixo desocupado; idealização de uma cadeia infinita de PPV. Orbitais π ligantes geram a banda de valência e os orbitais π^* anti-ligantes geram a banda de condução (b).....36

Figura 1.5 – Representação esquemática de uma cadeia polimérica com diferentes comprimentos de conjugação (a) e sua respectiva distribuição de energias de banda proibida (b).....37

Figura 1.6 – Representação de duas geometrias conformacionais para o poliacetileno: *trans*-poli(acetileno) com duas formas degeneradas A e B (à esquerda) e *cis*-poli(acetileno) com duas formas não-degeneradas, quinóide e aromático (à direita).....38

Figura 1.7 – Criação de um sóliton neutro em uma cadeia de poliacetileno devido a defeitos estruturais.....39

Figura 1.8 – Diagrama de bandas para sólitons positivo (a), neutro (b) e negativo (c) com os valores de carga e spin.....39

Figura 1.9 – Ilustração esquemática para um pólaron positivo (a) e um bipólaron positivo (b) em uma cadeia de politiofeno.....40

Figura 1.10 – Diagramas de banda esquemáticos representando as *quasi*-partículas pólarons e bipólarons com suas respectivas relações de carga e spin.....41

Figura 1.11 – Representação esquemática de três tipos de éxcitons: éxciton Frenkel (a), éxciton intermediário (b), também chamado de éxciton de transferência de carga e éxciton Mott-Wannier (c). Os círculos representam as unidades moleculares.....42

Figura 1.12 – Espectro de absorção e emissão para um polímero conjugado com as transições (mostradas em (b)) marcadas nos picos e ombros dos respectivos espectros (a). Transições ópticas entre níveis de energia vibracionais em uma molécula conjugada (b). Ao lado esquerdo encontra-se o processo de absorção e ao lado direito, o processo de emissão.....44

Figura 1.13 – Transições ópticas indicando o estado singlete fundamental (S_0) e os estados excitados singlete S_1 e S_2 , e os tripletos T_1 e T_2 . As transições ocorrem através de conversões internas não-radiativas (CI) e cruzamentos inter-sistema (CIS) gerando emissão radiativa em um processo mais longo.....46

Figura 1.14 – Esquema de níveis eletrônicos de um sólido desordenado para demonstrar a condutividade por hopping. E_f : Energia de Fermi, R : distância espacial entre os estados, W : distância energética entre os estados.....47

Figura 1.15 – Diagrama de níveis de energia para a interface metal/semicondutor. A situação representada em (a) indica a formação de um contato retificador, com o aparecimento da barreira “Schottky”. Em (b) a situação é representada para a formação de um contato ôhmico.....50

Figura 1.16 – Representação esquemática de um gráfico $J \times V$ em escala log-log mostrando a forma das curvas para correntes limitadas por carga espacial com armadilhas rasas e profundas.....52

Figura 1.17 – Diagrama de bandas esquemático para um polímero semiconductor com a espessura da camada igual ao comprimento da camada de depleção. Ilustração do potencial intrínseco V_i criado no polímero quando este é colocado em contato com os eletrodos. V_{apl} é a tensão aplicada, V_i é o potencial intrínseco devido a diferença de função trabalho dos eletrodos Φ_1 e Φ_2 , χ é a eletroafinidade do polímero, e ϕ_1 / ϕ_2 são as alturas de barreira para a injeção de buracos e elétrons, respectivamente.....53

Figura 1.18 – Estrutura de uma célula solar orgânica. O filme orgânico compreende uma ou mais camadas semicondutoras, uma mistura de materiais ou a combinação destas duas estruturas.....54

Figura 1.19 – Representação esquemática de um dispositivo fotovoltaico feito com uma camada de polímero entre dois eletrodos.....56

Figura 1.20 – Processos envolvidos na geração de corrente elétrica em um dispositivo fotovoltaico orgânico.....56

Figura 1.21 – Representação esquemática das respostas simbáticas (a) e antibáticas (b) do espectro de eficiência quântica externa (*IPCE*) (linha cheia) e o espectro de absorção do polímero (linha tracejada).....60

Figura 1.22 – Diagrama esquemático que mostra um dispositivo fotovoltaico Φ_2 /Polímero/ Φ_1 no escuro com o alinhamento dos níveis de Fermi (a) e sob iluminação (b), a tensão de circuito aberto é aproximadamente o valor do potencial intrínseco em temperatura ambiente. n.v.: nível de vácuo.....61

Figura 1.23 – Curva característica $J \times V$ para um dispositivo fotovoltaico (a). Em (b) temos a representação das situações 1, 2, 3 e 4 em diagramas de energia.....62

Figura 1.24 – Representação de uma curva $J \times V$ para o caso ideal (linha cheia) indicando um valor de $FF = 100\%$ e para o caso em que a célula apresenta uma relação linear entre a corrente e a tensão aplicada (linha tracejada), gerando um valor de 25% para o fator de preenchimento.....64

Figura 1.25 – DCE para uma célula solar. O circuito consiste dos seguintes componentes: Uma fonte de corrente I_L , a qual é gerada pela luz incidente, um diodo que responde pela dependência não-linear com a tensão, um resistor em série R_s e um resistor em paralelo R_p . A queda de tensão V sobre um resistor de carga R_c e a corrente I que o atravessa também estão mostrados na figura. As setas indicam o sentido da corrente de buracos (positiva) seguindo os padrões em eletrônica.....65

Figura 1.26 – Estrutura bicamada para um dispositivo fotovoltaico e a representação da transferência de carga do polímero (D) para o C_{60} (A) através do diagrama de energia.....68

Figura 1.27 – Representação de um dispositivo com estrutura heterjunção indicando os materiais doadores (D) e aceptores de elétrons (A).....69

Figura 2.1 Célula unitária de uma estrutura cristalina de SnO_2 . As esferas maiores indicam átomos de oxigênio e as esferas menores indicam átomos de estanho.....76

Figura 2.2 Representação esquemática de um material não-estequiométrico mostrando defeitos cristalográficos. Estes defeitos podem atuar como centros doadores ou aceptores.....77

Figura 2.3 –Primeira zona de Brillouin para o cristal SnO_2 (a). Estrutura de banda eletrônica nas direções $M \rightarrow \Gamma$ e $\Gamma \rightarrow Z$ (b).....80

Figura 2.4 – Otimização dos parâmetros de rede do SnO_2 . Volume (a), razão c/a (b) e parâmetro interno u (c).....81

Figura 2.5 – Função dielétrica calculada, partes real (a) e imaginária (b). Índice de refração calculado, partes real (c) e imaginária (d) para o SnO_2 . As linhas cheias e pontilhadas indicam as componentes paralelas (\parallel) e perpendiculares (\perp) ao eixo c do cristal, respectivamente.....83

Figure 2.6 – Coeficiente de absorção calculado para o SnO_2 . Linhas cheia e pontilhada indicam componentes paralela e perpendicular ao eixo c do cristal, respectivamente.....84

Figura 2.7 – Amostra retangular esquemática com comprimento l , largura b e espessura d . I é a corrente elétrica que flui através da área $b \cdot d$ quando um campo elétrico E é aplicado na amostra.....87

Figura 2.8 – Esquema da técnica de quatro pontas utilizada para medir resistência de filmes finos.....87

Figura 2.9 – Morfologias obtidas por AFM para (a) TO, (b) FTO e (c) hFTO sobre substratos de vidro. Para comparação, nós também mostramos em (d) um filme de FTO sobre substrato de boro-silicato apresentando rugosidade menor ($d_f = 430$ nm e $RMS \approx 18$ nm); este filme mostra transmissão e reflexão similares às do filme de FTO sobre vidro comum ($d_f = 510$ nm e $RMS \approx 23$ nm).....92

Figura 2.10 – Padrões de difração de raio-X para o TO (a), FTO (b) e hFTO (c). A diminuição dos picos em (1 1 0), aumento em (2 0 0) e diminuição em (2 1 1) em relação ao TO indicam ocupação de átomos de flúor em ambas posições: substitucional e intersticial para o FTO e hFTO. Os picos em (1 0 1) e (2 0 0) para o hFTO são ligeiramente deslocados de 2 e 1%, respectivamente, comparados aos picos correspondentes para TO e FTO.....93

Figura 2.11 – Espectros de transmissão (linha + símbolos sólidos) e reflexão (linha + símbolos abertos) visível e IR próximo para filmes de TO (quadrados), FTO – dopado (círculos) e hFTO – altamente dopado (triângulos). Os filmes dopados mostram transmissão mais baixa para energias menores do que 1 eV devido ao aumento da concentração de dopagem. Os filmes de FTO e hFTO possuem reflexão similares, assim como as concentrações de portadores de carga: $n_c \approx 6 \times 10^{20}$ cm⁻³ para ambos FTO e hFTO.....97

Figura 2.12 – Coeficientes de absorção óptica (temperatura ambiente) para os filmes de TO (linha + quadrados), FTO (linha + círculos) e hFTO (linha + triângulos). As linhas representam os coeficientes de absorção calculados (temperatura zero) para o TO (linha pontilhada) e para o FTO com F ocupando sítios de oxigênio ($n_F \approx 4 \times 10^{20}$ cm⁻³) (linha tracejada). A banda proibida à temperatura ambiente é em torno de 0,15–0,20 eV menor do que o valor calculado à temperatura zero.....98

Figura 2.13 – Estrutura de banda esquemática para o TO (a) e (b) FTO / hFTO. A energia de banda proibida fundamental E_g é reduzida pela blindagem do gás de elétrons dos átomos de F doadores: $E_g^{red} = E_g - \Delta E_g$. O preenchimento de banda até o nível de Fermi E_F implica em uma energia de banda proibida óptica E_g^{opt} que quase se iguala a E_g . Os estados doadores do F hibridizam (área cinza) os estados primários do TO em $E_g^{opt} \approx 2.2$ eV acima dos estados ocupados da banda de condução, levando a uma absorção em baixa energia.....100

Figura 3.1 – Esquema de uma célula eletroquímica utilizada na síntese dos filmes de politiofeno (PT).....107

Figura 3.2 – Voltamogramas cíclicos para os filmes de PT sintetizados em diferentes potências: 3 V (círculos fechados), 2 V (círculos abertos). Eletrólito: 0,02 mol/L $(CH_3)NBF_4$ em acetonitrila sem o monômero.....109

Figura 3.3 – Morfologia de AFM das superfícies dos filmes de PT sobre substratos de FTO em diferentes espessuras: 180nm (a), 280 nm (b) e 550 nm (c). (Note a diferença nas escalas).....110

Figura 3.4 – Eficiências de foto-conversão (*IPCE*) características para os dispositivos monocamada FTO/PT/Al, com iluminação pelo FTO (círculos abertos) e pelo alumínio (círculos fechados), comparadas ao espectro de absorção do PT (linha cheia). Os resultados são apresentados na forma normalizada e indicam o efeito de filtro através das respostas simbióticas (iluminação pelo Al) e antibáticas (iluminação pelo FTO) das eficiências com a absorção.....111

Figura 3.5 – (a) *IPCE* para dispositivos FTO/PT/Al com iluminação através do eletrodo de FTO (círculos abertos, $d_{PT} = 310$ nm, círculos fechados, $d_{PT} = 180$ nm). (b) Dependência do *IPCE* com as espessuras do PT.....112

Figura 3.6 – Curvas características $J \times V$ para um dispositivo FTO/PT/Al no escuro (círculos fechados) e sob iluminação de 620 nm, 1 W/m² (círculos abertos). O valor encontrado para o V_{OC} é de aproximadamente 700 mV.....114

Figura 3.7 – Diagrama dos níveis de energia para os materiais antes do contato. Os níveis HOMO e LUMO do polímero PT foram obtidos por voltametria cíclica e medidas ópticas. O diagrama também indica as funções trabalho dos eletrodos de FTO e alumínio.....	115
Figura 3.8 – Medida do inverso do quadrado da capacitância pela tensão reversa aplicada para dispositivos FTO/PT/Al, com a espessura de 280 nm do PT. O ponto onde a curva intercepta o eixo da tensão aplicada (V) fornece o valor do potencial intrínseco do dispositivo.....	117
Figura 3.9 – Esquema de uma matriz passiva de fotodetectores.....	118
Figura 3.10 – Matriz de fotodetectores orgânicos 3×4 (a); exemplo de um “pixel” obtido pelo encontro de uma linha com uma coluna, construído na estrutura sanduíche FTO/PT/Al (b).....	119
Figura 3.11 – Curvas características $J \times V$ para um diodo endereçado na matriz. Quadrados cheios, medida no escuro e quadrados vazios, medida sob iluminação.....	120
Figura 3.12 – Curva característica $J \times V$ para um diodo iluminado cujos eletrodos não estão sob tensão aplicada (não-endereçado) (quadrados vazios). Para comparação, a curva de um diodo endereçado sem iluminação (quadrados cheios).....	121
Figura 3.13 – Espectros de absorção (a) e fotoluminescência (b) para o polímero PFTBT em solução de clorobenzeno.....	124
Figura 3.14 – Diagrama de níveis de energia para o polímero PFTBT indicando os níveis HOMO e LUMO e os eletrodos de PEDOT:PSS e Al com seus respectivos valores de função trabalho.....	124
Figura 3.15 – Resultados de $IPCE$ para dispositivos monocamda com espessura do PFTBT de 30 nm (quadrados fechados), 60 nm (quadrados abertos), 100 nm (círculos abertos) e 120 nm (círculos fechados). No mesmo gráfico o espectro normalizado de absorção para um filme de PFTBT é representado (linha pontilhada).....	125

Figura 3.16 – Morfologia da superfície de filmes de PFTBT depositados sobre substratos de FTO/PEDOT com espessuras de 30 nm (a), 60 nm (b) e 120 nm (b). O aumento de espessura dos filmes indica uma diminuição da rugosidade.....127

Figura 3.17 – Comportamento $J \times V$ para dispositivos monocamada FTO/PEDOT/PFTBT/Al, com espessuras do PFTBT de 30 nm (quadrados fechados), 60 nm (quadrados abertos) e 120 nm (círculos abertos).....128

Figura 3.18 – Resultados de *IPCE* para dispositivos bicamada com espessura do PFTBT de 30 nm (quadrados fechados), 60 nm (quadrados abertos), 100 nm (círculos abertos) e 120 nm (círculos fechados). A espessura da camada de C_{60} é de 30 nm.....130

Figura 3.19 – Resultados de *IPCE* para um dispositivo feito com camada ativa de PFTBT produzida por gotejamento de solução.....132

Figura 3.20 – Curvas $J \times V$ para dispositivos bicamada compostos pelo polímero PFTBT com quatro espessuras diferentes: 30 nm (a), 60 nm (b), 100 nm (c) e 120 nm (d). Os resultados foram obtidos no escuro (símbolos fechados) e sob iluminação monocromática de 550 nm (símbolos abertos).....134

Figura 3.21 – Curvas $J \times V$ para um dispositivo bicamada com espessura do polímero PFTBT de 60 nm e a espessura do C_{60} de 30 nm. Os valores de J_{SC} e V_{OC} obtidos sob iluminação branca com intensidade de 100 mW/cm^2 (1 Sol) foram de $0,89 \text{ mA/cm}^2$ e $0,5 \text{ V}$135

Figura 3.22 – Dependência da tensão de circuito aberto V_{OC} (quadrados fechados), e a densidade de corrente de curto circuito J_{SC} com a intensidade de luz (I).....137

Figura 3.23 – Resultados de *IPCE* para dispositivos heterojunção nas proporções (PFTBT:PCBM): 1:1/2 (círculos fechados), 1:1 (quadrados fechados), 1:2 (quadrados abertos), 1:3 (círculos abertos) e 1:4 (triângulos fechados).....138

Figura 3.24 – Curvas $J \times V$ para dispositivos heterojunção compostos pela mistura do polímero PFTBT e PCBM nas proporções de 1:1/2 (a) e 1:3 (b), no escuro (símbolos fechados) e sob iluminação monocromática de 550 nm (símbolos abertos).....139

Figura 3.25 – Esquema de um dispositivo fotovoltaico em estrutura de heterojunção. O aumento do material aceitador dentro da camada ativa pode gerar caminhos contínuos de condução das cargas de um eletrodo a outro.....140

Figura 3.26 – Esquema para um dispositivo fotovoltaico fabricado em estrutura mista. A camada de C_{60} evita o contato direto do PCBM no eletrodo de alumínio.....141

Figura 3.27 – Comparação da resposta elétrica (sem iluminação) entre dispositivos em estrutura heterojunção (PFTBT:PCBM) (símbolos abertos) e estrutura mista (PFTBT:PCBM/ C_{60}) (símbolos fechados). A camada de C_{60} atua como bloqueadora de buracos e melhora o transporte de elétrons mantendo o campo elétrico necessário para a dissociação dos éxcitons.....141

Figura 3.28 – Comparação de $IPCE$ para dispositivos feitos em estrutura heterojunção (símbolos abertos) e dispositivos feitos em estrutura mista (símbolos fechados). Um aumento de 11% para 14,5% de $IPCE$ é observado para a estrutura mista (550 nm).....142

Figura 3.29 – Curvas $J \times V$ para um dispositivo em estrutura mista (camada ativa PFTBT:PCBM/ C_{60}) (a) e a comparação para um dispositivo em estrutura bicamada (PFTBT/ C_{60}) (b). Os valores de J_{SC} e V_{OC} obtidos sob iluminação branca com intensidade de 30 mW/cm² foram de 0,44 mA/cm² e 0,65 V para a estrutura mista e de 0,89 mA/cm² e 0,7 V para a estrutura bicamada.....143

Figura 3.30 – Curva característica $J_f \times V_{ef}$ em temperatura ambiente para um dispositivo OC₁C₁₀-PPV:PCBM 20:80 com espessura de 120 nm de camada ativa [40].....145

Figura 3.31 – Curvas características $J_f \times V_{ef}$ para dispositivos feitos em estrutura bicamada (símbolos fechados) e estrutura mista (símbolos abertos).....146

Figura 4.1 – Formação de nanotubo de carbono de parede simples (SWNT) a partir de uma folha de grafeno (a) e exemplo de nanotubo de múltiplas camadas (MWNT) (b).....154

Figura 4.2 - Modelos moleculares de SWNTs exibindo diferentes quiralidades: (a) configuração armchair, (b) arranjo zig-zag e (c) conformação quiral.....155

Figura 4.3 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras de nanotubos de carbono obtidas pela síntese CVD (a); imagem de alta resolução (b).....157

Figura 4.4 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para um nanocompósito de nanotubo de carbono (20%) e o polímero semicondutor P3HT. Os nanotubos de carbono são envoltos pelo polímero confirmando a estabilidade do nanocompósito em solução.....159

Figura 4.5 – Eficiência de foto-conversão (*IPCE*) (a) para nanocompósitos com 1, 3, 5 e 10% de nanotubos em massa e para o polímero P3HT. A eficiência aumenta até uma quantidade de 5% e depois diminui, aproximando-se do valor para o polímero sem nanotubos. Em (b) curvas $J \times V$ para os mesmos nanocompósitos. A condutividade muda significativamente a partir da concentração de 5% sugerindo que os nanotubos dominam o processo de transporte nos nanocompósitos.....160

Figura 4.6 – Comportamento elétrico para os nanocompósitos MWNT/P3HT com diferentes concentrações de nanotubos. Os símbolos representam resultados experimentais e as linhas representam os ajustes conforme o modelo de injeção e transporte de cargas descritos em [29].....162

Figura 4.7 – Os símbolos representam as mobilidades efetivas em função das frações de massa p , ajustados da figura 4.6. A curva contínua é ajustada pela teoria da percolação.....163

Figura 4.8 – Absorção (linha cheia) e fotoluminescência (linha tracejada) do polímero PDHFPPV em estado sólido (filme).....165

Figura 4.9 – Comparação da eficiência de foto-conversão (*IPCE*) para dispositivos feitos com o polímero PDHFPPV (quadrados fechados) e para o nanocompósito contendo 1% de nanotubos de carbono em massa (quadrados abertos).....165

Figura 4.10 – Comportamento elétrico para os nanocompósitos de PDHFPPV e MWNT. O <i>inset</i> mostra uma resposta elétrica através de uma curva $J \times V$ para um dispositivo feito somente com o polímero PDHFPPV.....	166
Figura 4.11 – Representação esquemática da oscilação plasmon para uma esfera, mostrando o deslocamento da nuvem de elétrons de condução em relação ao núcleo.....	168
Figura 4.12 – Representação da estabilização de nanopartículas metálicas através da camada de passivante.....	170
Figura 4.13 – Caracterização das AuNPs. Pelo espectro de difração de raio-X (a) observa-se a formação de ouro metálico e estima-se o valor médio do diâmetro das NPs através da lei de Scherrer. O espectro de absorção no visível (b) aponta para um máximo em torno de 550 nm.....	171
Figura 4.14 – Espectros de absorção normalizados para amostras de P3HT (linha cheia), P3HT + 0,3% de AuNPs (quadrados fechados) e P3HT + 5% de AuNPs (quadrados abertos). Todos os filmes foram depositados sobre substratos de quartzo.....	172
Figura 4.15 – Eficiência quântica externa (<i>IPCE</i>) para amostras contendo 0 (P3HT), 0,1, 0,3, 1 e 5% de AuNPs na matriz polimérica. Os valores de eficiência diminuem à medida que se aumenta a quantidade de NPs nas amostras.....	174
Figura 4.16 – Curvas características $J \times V$ do comportamento elétrico para os dispositivos monocamada sem AuNPs na camada ativa (quadrados fechados) e com 5% de AuNPs na matriz polimérica (quadrados abertos).....	174
Figura 4.17 – Eficiência quântica externa para amostras bicamada (mistura/ C_{60}) feitas com a mistura de P3HT e AuNPs nas concentrações de 0,1% de AuNP (símbolos fechados) e 0,3% de AuNP (símbolos abertos). A linha cheia representa o resultado para amostras sem a adição de nanopartículas na camada ativa.....	176

Lista de tabelas

Tabela 1.1 – Lista de materiais utilizados no desenvolvimento do trabalho desta tese.....71

Tabela 2.1 – Características das amostras de filmes de óxido de estanho depositadas por pirólise de *spray*: não dopadas (TO), dopadas (FTO) e altamente dopadas hFTO, mostrando o número de amostras (N), resistência de filme (R_s), espessura (d_f), rugosidade (RMS), resistividade (ρ), concentração de portadores de carga (n_c), concentração de flúor (n_F) e a percentagem correspondente relativa ao SnO_2 (%F). A energia de banda proibida à temperatura ambiente (E_g) para o FTO e hFTO são estimadas das referências. Os valores estão apresentados como médias aritméticas mais os desvios padrão para cada nível de dopagem, ou valores absolutos para uma amostra específica.....91

Tabela 3.1 – Comparação de valores de eficiência quântica externa ($IPCE$) para dispositivos fotovoltaicos feitos com o polímero PFTBT e com o polímero comercial P3HT em estruturas mono e bicamada.....130

Tabela 3.2 – Relação dos parâmetros fotovoltaicos (J_{SC} , V_{OC} e FF) encontrados para dispositivos bicamada feitos com quatro espessuras diferentes de PFTBT.....134

Tabela 3.3 – Comparação dos parâmetros fotovoltaicos entre dispositivos bicamada feitos com PFTBT/ C_{60} e resultados recentes encontrados na literatura para um polímero não comercial e C_{60}136

Tabela 3.4 – Comparação da taxa máxima de geração de éxcitons (G_{max}) e a probabilidade de dissociação das cargas (P) para as estruturas mista e bicamada.....147

Resumo

Neste trabalho, apresentamos os estudos de eletrodos e camadas ativas no desenvolvimento de células solares orgânicas. O óxido de estanho (SnO_2) apresenta características interessantes para a aplicação como eletrodo transparente: quando depositado em um substrato de vidro formando filme fino, apresenta-se semi-transparente ao espectro da luz visível e é capaz de conduzir eletricidade. A otimização das características elétricas é feita pela dopagem do óxido com flúor. Apresentamos resultados experimentais e teóricos na caracterização dos óxidos sem dopagem, com dopagem moderada e alta dopagem de flúor.

Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos foram caracterizados tendo como base dois polímeros conjugados: o politiofeno (PT) e um novo derivado de tiofeno, o Poli(9,9'-dioctil-2,7-fluorenodilvinileno-co-5,5'-(benzo[1,2,5]tiadiazol-4,7-diil)ditiofeno)(PFTBT). A deposição da camada ativa do primeiro polímero é feita por eletroquímica e os dispositivos foram feitos em estrutura monocamda, apresentando bons resultados para eficiência quântica externa. A fabricação de dispositivos fotodetectores permitiu a aplicação tecnológica dos dispositivos em matrizes de detecção posicional. As camadas ativas geradas pelo segundo polímero foram obtidas pelo processo de deposição por centrifugação de solução. Os resultados fotovoltaicos são apresentados em três estruturas diferentes: monocamada, bicamada e heterojunção de volume. Os dispositivos bicamada revelam-se mais eficientes que os de heterojunção. Uma das verificações desta diferença está na estimativa para a taxa de éxcitons gerados na camada ativa:este valor é maior para o caso de heterojunção, no entanto, a probabilidade destas cargas se dissociarem é menor quando comparada a dispositivos bicamada.

Alguns nanocompósitos também foram estudados para a aplicação em fotovoltaicos: misturas de polímero conjugado com nanotubos de carbono e misturas de polímero conjugado com nanopartículas de ouro. No primeiro caso, dois polímeros foram estudados, o comercial Poli(3-hexil tiofeno) (P3HT) e o não-comercial Poli(9,9-dihexilfluorenodil-vinileno-alt-1,4-fenilenovinileno) (PDHFPPV). A interação entre os diferentes polímeros e os nanotubos de carbono são apresentadas em termos da caracterização óptica e elétrica. A inserção de nanopartículas de ouro na matriz do

polímero P3HT revela a diminuição de eficiência de foto-conversão quando estes materiais são estudados como camadas ativas em dispositivos fotovoltaicos. Este fato pode estar associado à dificuldade na transferência de cargas das nanopartículas para o polímero, devido a este apresentar camada passivadora de dodecanotióis.

Abstract

In this work, we present studies of electrodes and active layers in the development of organic solar cells. The tin oxide (SnO_2) presents interesting features for application as transparent electrode: when deposited on a glass substrate to form thin film, presents semi-transparent to visible light spectrum and is capable of conducting electricity. The optimization of electrical characteristics is made by doping the oxide with fluorine. We present experimental results and theoretical characterization of the oxides without doping, moderate doping and high doping of fluorine.

The organic photovoltaics have been characterized based on two conjugated polymers: the polythiophene (PT) and a new derivative of thiophene, the poly (9,9'-dioctyl-2,7-fluorenylvinylene-co-5,5'-(benzo [1,2,5] thiadiazole-4,7-diyl) dithiophene) (PFTBT). The deposition of the active layer of the first polymer is made by electrochemistry and the devices were made in monolayer structure, showing good results for external quantum efficiency. The fabrication of photodetectors devices allowed the application of technological devices in arrays of positional detection. The active layers generated by the second polymer were obtained by chemical deposition. Photovoltaic results are presented in three different structures: monolayer, bilayer and bulk heterojunction. Bilayer devices appear more efficient than the bulk heterojunction. One of the findings of this difference is the estimate for the rate of excitons generated in the active layer: this value is larger for the heterojunction case, however, the probability to exciton dissociation in free charges is lower when compared to bilayer devices.

Nanocomposites were also studied for application in photovoltaics: mixtures of conjugated polymer with carbon nanotubes and mixtures of conjugated polymer with gold nanoparticles. Two polymers were studied in the first case, the commercial Poly (3-hexyl thiophene) (P3HT) and non-commercial poly (9,9-di-hexylfluorenyl-vinylene-alt-1,4-phenylenevinylene) (PDHFPPV). The interaction between different polymers and carbon nanotubes are presented in terms of optical and electrical characterization. The insertion of gold nanoparticles in a polymer matrix P3HT show the decrease in efficiency of photo-conversion when these materials are studied as active layers in photovoltaic

devices. This may be associated with difficulty in transferring charges from nanoparticles to the polymer, due to the passivating layer capping the nanoparticles.

Apresentação

Atualmente o consumo de energia mundial em média é de 13 terawatts (TW) de potência. No ano de 2050, considerando o crescimento da população mundial e a melhora da qualidade de vida em países em desenvolvimento, espera-se que este consumo aumente para 30 TW. Se esta potência é gerada pela queima de combustíveis fósseis, a concentração de dióxido de carbono na atmosfera irá mais do que duplicar causando um aquecimento global considerável, além de outras consequências indesejáveis. Um dos maiores desafios para os cientistas e engenheiros é encontrar uma maneira de suprir esta necessidade mundial de 30 TW de potência sem liberar CO₂ na atmosfera. Embora isto seja possível através da extração de carbono juntamente aos combustíveis fósseis ou com a expansão de usinas nucleares, é extremamente relevante que se desenvolva fontes renováveis de energia. A incidência de radiação solar é em torno de 120000 TW sobre a superfície terrestre, potência mais do que suficiente se tecnologias eficientes forem desenvolvidas para o aproveitamento desta energia solar.

As células solares convertem energia solar em eletricidade. Nos dias atuais, apenas uma pequena fração de energia é gerada através destes sistemas, principalmente porque o custo de produção das células é muito elevado. Mais de 95 % destas células são feitas de silício cristalino (c-Si). A eficiência dos painéis mais comuns é de aproximadamente 25% e o custo de \$350/m² (aproximadamente R\$700/m²). Em outras palavras, o custo destes painéis é de \$3.50/W de eletricidade considerando-se uma incidência máxima de radiação solar. Quando se acrescentam custos de instalação, suporte de painel, fiação e conversores de corrente elétrica, o preço aumenta aproximadamente para \$6/W. Levando em conta o tempo de vida de um painel (em média 30 anos), o custo médio de eletricidade gerada é de \$0.3/kW-hora. Para comparação, em grande parte dos Estados Unidos, a eletricidade custa em torno de \$0.06/kW-hora. Assim, o custo para a produção de energia elétrica através de células solares é em torno de cinco vezes maior. Se o custo de produção pudesse ser reduzido por

um fator de 10, a energia solar não seria apenas ecologicamente como também economicamente favorável.

Embora as células de silício irão se tornar mais baratas em escala econômica, os processos de corte e polimento deste material sempre serão caros. Com isso, é interessante que se encontre uma maneira mais barata e simples de fabricação de células solares. O método de produção ideal seria a deposição de eletrodos padrões e semicondutores em folhas de plásticos ou metais em máquinas semelhantes às aquelas utilizadas em filmes fotográficos ou impressão de jornais. Desta maneira, as células não seriam apenas mais baratas como também poderiam ser diretamente incorporadas em telhados, reduzindo custos de instalação. Os semicondutores orgânicos, ou seja, os polímeros conjugados, que podem ser dissolvidos em solventes comuns e pulverizados ou pintados sobre substratos, são candidatos bem promissores para esta aplicação [1]. Atualmente, a eficiência e a estabilidade de dispositivos orgânicos estão comprometidas devido a alguns fatores de degradação. As camadas orgânicas são sensíveis ao ar e ao vapor d'água e este é um parâmetro crucial que deve ser levado em conta. O uso de materiais orgânicos de pureza elevada e o desenvolvimento de técnicas de encapsulação (proteção principalmente contra oxigênio) são exemplos de estudos que apresentam bons resultados.

Células solares mais baratas têm sido desenvolvidas com semicondutores orgânicos e óxidos condutores como eletrodos transparentes, veja, por exemplo, a referência [2]. Os óxidos condutores transparentes atualmente estão presentes em muitas aplicações tecnológicas além das células solares, como eletrodos em dispositivos optoeletrônicos, telas sensíveis ao toque (*touch screens*), displays de cristal líquido, barreiras eletromagnéticas, etc. Este tipo de material, que possui um alto valor de banda proibida, apresenta também boas características na parte infravermelha do espectro, sendo bons refletores nesta faixa, tornando possível seu uso em porta de fornos, em janelas de baixa emissividade em prédios ou como painel solar para aquecimento de água [3]. Em células orgânicas, o eletrodo mais comumente utilizado nesta proposta têm sido o óxido de estanho dopado com índio (ITO). Porém, estes filmes não são economicamente favoráveis, pois são compostos por aproximadamente 90% de índio e 10% de estanho,

um problema devido ao alto custo do índio (em torno de 1.000 dólares por quilograma) e, além disso, sua disponibilidade é limitada. O custo tem sido elevado principalmente pela fabricação de painéis de displays em grandes áreas, e o valor do índio hoje é da ordem de dez vezes maior do que em 2003 [4]. Torna-se então importante e economicamente necessário o desenvolvimento e entendimento das propriedades de óxidos alternativos que sejam transparentes e condutores. O elemento químico flúor apresenta baixo custo (em torno de 10 dólares por quilograma) e, quando utilizado como elemento dopante em óxido de estanho (FTO), seus filmes finos exibem boas transparências e condutividades se comparados aos filmes de ITO.

Esta tese foi desenvolvida no período de março de 2006 a março de 2010 na Universidade Federal do Paraná, no Laboratório de Dispositivos Nano-estruturados (DiNE) sob o Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE). A bolsa de estudos foi subsidiada pela CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior). Durante o período de 01 de novembro de 2007 a 30 de junho de 2008, um estágio de doutoramento foi desenvolvido em Estocolmo, Suécia, sob a supervisão de Dr. Clas Persson no Instituto Real de Tecnologia (KTH – Kungliga Tekniska högskolan). A bolsa de estudos foi subsidiada pelo Instituto Sueco (SI – Svenska institutet). O estágio deu origem a uma “Licenciate Thesis” sob o título “Electrical and Optical Properties of Thin Film SnO_2 and $\text{SnO}_2\text{:F}$ – Transparent Electrodes in Organic Photovoltaics”. Os estudos foram baseados em análises experimentais e teóricas. Foram estudadas a influência do dopante flúor no óxido de estanho nas propriedades estruturais, elétricas, ópticas e morfológicas, assim como suas consequências. Os resultados foram publicados em dois artigos científicos e são discutidos no **Capítulo 2** desta tese.

O **Capítulo 1** descreve uma introdução geral sobre os polímeros conjugados e seu uso em células fotovoltaicas orgânicas. Os processos de caracterização também são apresentados e dão a base para a comparação de células feitas com diferentes materiais. O aumento em eficiência pode ser obtido pela otimização da arquitetura da célula fotovoltaica, e as estruturas em bicamada e heterojunção são apresentadas.

No **Capítulo 3** são apresentados os resultados para dispositivos fotovoltaicos orgânicos onde as camadas ativas foram feitas à base de dois polímeros: na sessão 3.1 discutiremos as células feitas com o polímero politiofeno (PT) depositado por eletroquímica; na sessão 3.3 analisaremos um novo derivado de tiofeno depositado quimicamente, o Poli(9,9'-dioctil-2,7-fluorenodilvinileno-co-5,5'-(benzo[1,2,5]tiadiazol-4,7-diil)ditiofeno)(PFTBT), sintetizado no Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa (LaPPS) da Universidade Federal do Paraná.

No **Capítulo 4** é discutido o uso de nanocompósitos em camadas ativas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Estes compósitos são baseados em misturas de polímeros conjugados e materiais estruturados em escala nanométrica: nanotubos de carbono e nanopartículas metálicas, especificamente, nanopartículas de ouro.

O **Capítulo 5** traz algumas considerações finais, sugestões para trabalhos futuros, artigos publicados originados pelo trabalho desenvolvido no doutorado, e os artigos publicados durante a formação acadêmica, mas que não são discutidos nesta tese.

Referências

- [1] Chiatzun Goh and Michael D. McGehee. *The Bridge – National Academy of Engineering* **35**, Number 4, 2005.
- [2] Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials and Devices. Boca Raton/FL: CRC, 2005, v. 99, p. 502-524.
- [3] C. G. Granqvist, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **91** (2007) 1529.
- [4] V. Bhosle, J.T. Prater, F. Yang, D. Burk, S.R. Forrest, J. Narayan, *J. Appl. Phys.* **102** (2007) 023501.

Índice

Capítulo 1 – Introdução	31
1.1 Introdução geral	31
1.2 Polímeros conjugados	33
1.3 Dispositivos fotovoltaicos orgânicos	54
Caracterização de dispositivos fotovoltaicos	57
Eficiência quântica externa (<i>IPCE</i>)	58
Respostas espectrais simbáticas e antibáticas	59
Tensão de circuito aberto (V_{OC}) e corrente de curto circuito (I_{SC})	61
Curvas características $J \times V$	62
Diagrama de circuito equivalente (DCE) para um dispositivo	
Fotovoltaico	65
Dispositivos bicamada	67
Dispositivos heterojunção	68
1.4 Materiais Utilizados	69
Capítulo 2 - Óxido de Estanho Puro e Dopado com Flúor	75
2.1 Propriedades gerais do SnO_2	75
2.2 Propriedades de filme fino	85
Técnica de deposição: pirólise de spray	85
Resistência de filme	86
2.3 Óxido de estanho dopado com flúor – $\text{SnO}_2\text{:F}$	88
Influência do dopante F nas propriedades ópticas, elétricas e estruturais	88
Procedimentos experimentais	88
Resultados e discussões	90
Conclusões	101
Referências	102

Capítulo 3 - Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos	105
3.1 Dispositivos fotovoltaicos em estrutura monocamada baseados em politiofeno sintetizado eletroquimicamente.....	105
Procedimentos experimentais.....	106
Resultados e discussões.....	108
3.2 Aplicação tecnológica: matriz passiva orgânica.....	117
3.3 Dispositivos fotovoltaicos baseados em um novo derivado de tiofeno (PFTBT).....	122
Resultados e discussões.....	123
Dispositivos monocamada: FTO/PEDOT/PFTBT/Al.....	124
Dispositivos bicamada: FTO/PEDOT/PFTBT/C ₆₀ /Al.....	129
Dispositivos heterojunção: FTO/PEDOT/PFTBT:PCBM/Al	137
Conclusões.....	148
Referências.....	149
 Capítulo 4 - Nanocompósitos	
4.1 Nanotubos de carbono.....	153
4.2 Nanocompósitos de polímeros conjugados e nanotubos de carbono.....	157
Nanocompósito: MWNT e P3HT.....	158
Nanocompósito: MWNT e PDHFPPV	164
4.3 Nanopartículas metálicas.....	167
Nanocompósitos: P3HT + AuNPs.....	172
Conclusões.....	176
Referências.....	178
 Capítulo 5 – Considerações finais	181
Apêndice 1.....	185
Apêndice 2.....	195

Capítulo 1

Introdução

1.1 Introdução geral

A estrutura molecular de um polímero consiste em uma cadeia composta por várias pequenas unidades repetitivas, ou meros, unidas por ligações covalentes. O nome da estrutura é de origem grega “polumeres”, que quer dizer “muitas partes”.

Durante muitos anos, sistemas poliméricos têm sido utilizados em diferentes aplicações devido a sua fácil processabilidade, baixo peso, estabilidade mecânica e principalmente à sua característica isolante. Vários tipos de materiais poliméricos estão presentes na vida cotidiana, como os plásticos, adesivos, borrachas, tintas, etc. Porém, o conceito de que polímeros apresentam somente comportamento elétrico isolante mudou em 1977, quando H. Shirakawa e seus colaboradores descobriram que o polímero poliacetileno, quando dopado com iodo, passava a conduzir eletricidade [1]. Este trabalho rendeu o prêmio Nobel em Química em 2000 e iniciou um novo campo em pesquisas científicas: “polímeros condutores”, também chamados “metais sintéticos” (dentro da grande classe de materiais orgânicos, isto é, baseada principalmente em carbono). A possibilidade de combinar as propriedades mecânicas dos polímeros com propriedades elétricas dos condutores despertou grande interesse na área científica e tecnológica. A condutividade elétrica dos polímeros varia de isolante ($< 10^{-10}$ S/cm) à metálica ($\approx 10^3$ S/cm) permitindo assim, as mais variadas aplicações [2].

Em termos de conversão de energia, as propriedades semicondutoras dos polímeros tornam-se interessantes para a aplicação destes materiais em células solares. A figura 1.1 mostra o espectro da radiação solar que atinge a superfície da Terra para o caso do Sol no zênite (altura = 90°) (curva inferior), juntamente com o espectro da radiação solar incidente no topo da atmosfera (curva superior). Nota-se que a faixa do espectro de maior emissão encontra-se na luz visível, entre 500 – 750 nm. Assim, a síntese de materiais que apresentem um valor de energia proibida nesta região (1,6 – 2,5 eV,

aproximadamente) é interessante para a fabricação de células fotovoltaicas com o um melhor aproveitamento da luz solar.

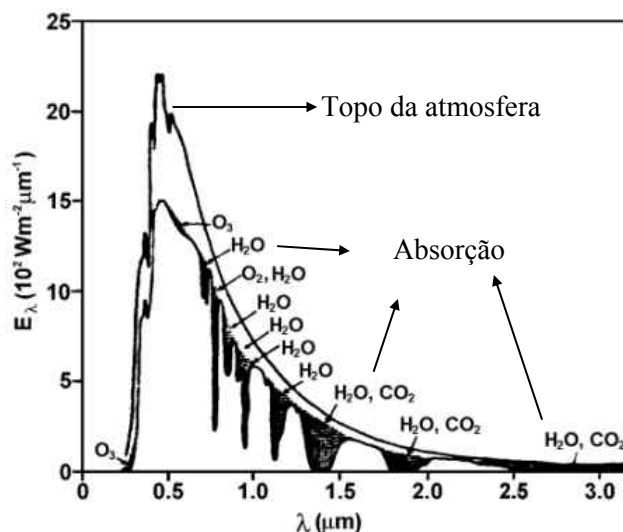


Figura 1.1 – Espectro da radiação solar no topo da atmosfera (curva superior) e ao nível do mar (curva inferior), para atmosfera média e Sol no zênite [3].

As primeiras células solares orgânicas feitas em estrutura bicamada com a utilização de dois polímeros conjugados foram publicadas em 1986 por C.W Tang [36]. E em 1993, N. S. Sariciftci e colaboradores apresentaram a utilização de fulereno para o aumento significativo de eficiência das células [38]. Outras arquiteturas estão sendo desenvolvidas, como por exemplo, estrutura “tandem” [4], estrutura de heterojunção de volume invertida [5] e estrutura “dobrada” [6].

Atualmente, as células solares orgânicas têm sido construídas com polímeros conjugados e combinação com outros materiais apresentando eficiências maiores que 5% para conversão de potência. Para comparação, as células solares inorgânicas feitas com silício cristalino apresentam, atualmente, eficiências em torno de 25%. Estes valores podem ser encontrados na referência [35] e também comparados com outros processos e materiais utilizados na fabricação de células solares.

Este Capítulo divide-se em 4 sessões: na sessão 1.2, iremos mostrar como se tornou possível a utilização dos polímeros na eletrônica orgânica com a descoberta de seu comportamento semicondutor. Serão apresentados aspectos gerais, como o conceito de *quasi*-partículas, éxcitons, processos de absorção e fotoluminescência, transporte de cargas em materiais desordenados, e a discussão da interface metal/semicondutor. Na sessão 1.3 introduziremos os conceitos e definições das grandezas relevantes para um dispositivo fotovoltaico orgânico, bem como seu princípio de funcionamento e caracterização. Algumas considerações são feitas para dispositivos tendo a camada ativa em estrutura bicamada e em estrutura de heterojunção de volume. Na sessão 1.4 apresentaremos os materiais utilizados no desenvolvimento do trabalho desta tese.

1.2 Polímeros conjugados

Os polímeros condutores pertencem à classe dos polímeros conjugados, onde a característica principal é a alternância de ligações simples e duplas entre átomos consecutivos de carbono ao longo de toda a cadeia. A figura 1.2 mostra três exemplos de polímeros conjugados.

O estado fundamental eletrônico do carbono é $1s^2 2s^2 2p^2$. Os elétrons de valência hibridizam como consequência da excitação eletrônica de um ou mais elétrons $2s$ com o orbital $2p$ levando a três diferentes estados de hibridização: sp^3 , sp^2 or sp . O mais comum é o sp^3 onde todos os elétrons de valência participam de ligações covalentes simples. Nesta configuração o átomo de carbono possui quatro átomos vizinhos (por exemplo, o metano) e as ligações são denominadas como “ligações σ ”. Estas ligações são responsáveis pela dureza característica do diamante.

Em polímeros conjugados, a configuração de menor energia é aquela onde os átomos de carbono possuem três orbitais híbridos sp^2 (três elétrons em ligações σ) e um orbital remanescente p_z perpendicular ao plano que contém os três orbitais sp^2 . A sobreposição entre dois orbitais p_z adjacentes leva a uma “ligação π ”. Esta ligação é mais fraca que a ligação σ , encontrada, por exemplo, no grafite.

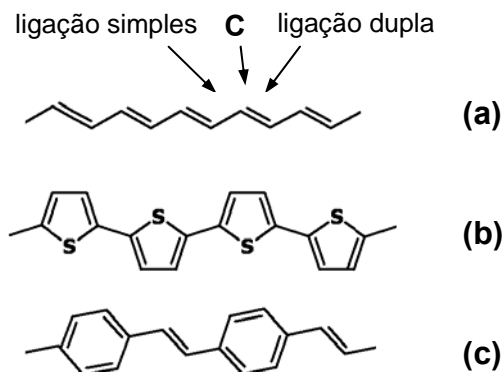


Figura 1.2 – Exemplos de polímeros conjugados: Poliacetileno (a), Politiofeno (b) e Poli (p-fenileno vinileno) (c). Na figura, “S” simboliza átomos de enxofre.

A sobreposição construtiva das funções de onda dos orbitais que participam das ligações químicas produz um orbital molecular “ligante” e a sobreposição destrutiva produz um orbital molecular “anti-ligante” (o símbolo * irá denotar ligações anti-ligantes). O orbital ligante no estado fundamental é ocupado por dois elétrons, enquanto o anti-ligante permanece vazio. A figura 1.3 mostra os estados de energia em um diagrama de orbital molecular de uma ligação dupla entre dois carbonos. Nota-se que a diferença de energia entre orbitais π e π^* é menor do que a diferença de energia os orbitais σ e σ^* , indicando que ligações π são mais fracas que ligações σ .

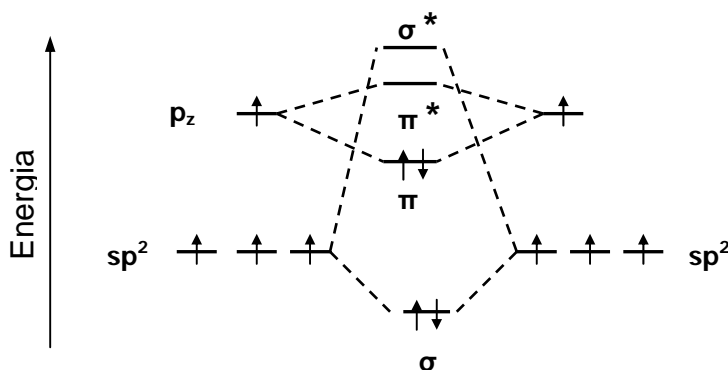


Figura 1.3 – Níveis de energia de um diagrama de orbital molecular em uma ligação dupla entre carbonos. A diferença de energia entre estados ligante e anti-ligante (*) é menor em uma ligação π comparada a uma ligação σ .

A molécula de benzeno é o sistema conjugado mais simples, composta por três ligações simples e três ligações duplas (ver figura 1.4a). Os elétrons π encontram-se delocalizados no anel aromático por fazerem parte de ligações mais fracas, ao contrário dos elétrons σ localizados entre dois átomos de carbono (estado fundamental). A interação entre orbitais π produz uma distribuição de estados eletrônicos, similares a uma estrutura de banda (figura 1.4a). O orbital molecular mais alto ocupado (HOMO – *highest occupied molecular orbital*) está relacionado ao estado π ligante e o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO – *lowest unoccupied molecular orbital*) está relacionado ao estado anti-ligante π^* .

Em uma cadeia polimérica infinita, as interações entre orbitais π levam a uma total delocalização do elétron na cadeia. Desta maneira, os níveis de energia irão aparecer em uma distribuição quase contínua de estados e o resultado da interação entre o sistema π produz um diagrama contínuo de bandas. As interações entre orbitais π ligantes (ocupados) equivalem à banda de valência e as interações entre orbitais π^* anti-ligantes (desocupados) equivalem à banda de condução. Este sistema pode ser visualizado por uma cadeia infinita do polímero poli (p-fenileno vinileno) (PPV) mostrado na figura 1.4b.

A diferença entre o HOMO e o LUMO fornece a energia de banda proibida do material (E_g^1). Em semicondutores sólidos, a energia de banda proibida é definida como a diferença de energia entre o máximo da banda de valência (VBM) e o mínimo da banda de condução (CBM). Na maioria dos polímeros conjugados esta diferença é em torno de 1,5 e 3,5 eV (maior do que a excitação térmica $k_B T$, a qual é em torno de 25 meV à temperatura ambiente) e desta forma, estes polímeros são frequentemente chamados de semicondutores orgânicos [7].

¹ A representação da energia de banda proibida por “ E_g ” será utilizada por questões convencionais. A letra “g” vem do inglês “gap”.

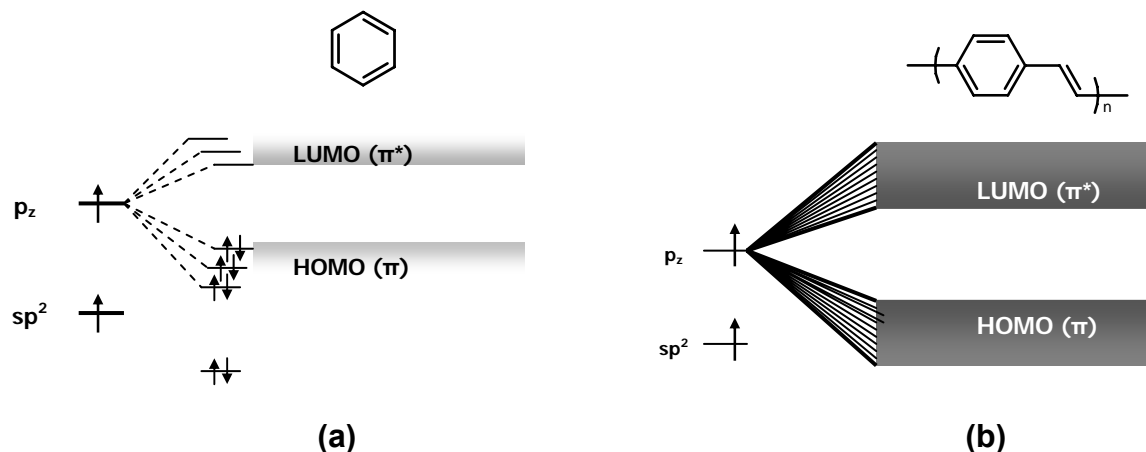


Figura 1.4 –Diagrama de energia para a molécula de benzeno (a). A interação entre os orbitais π produz uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelham à uma estrutura de banda: HOMO, orbital mais alto ocupado e LUMO, orbital mais baixo desocupado; idealização de uma cadeia infinita de PPV. Orbitais π ligantes geram a banda de valência e os orbitais π^* anti-ligantes geram a banda de condução (b).

É importante enfatizar que o sistema de bandas contínuas é uma aproximação para cadeias poliméricas idealizadas, onde efeitos de fronteiras e defeitos configuracionais são negligenciados. Diferentemente de sistemas inorgânicos, cristalinos e periódicos, os polímeros conjugados podem apresentar diferentes comprimentos das cadeias e diferentes comprimentos de conjugação efetiva, além da morfologia desorganizada (sólidos amorfos). Eventualmente poderá haver o agrupamento de segmentos conjugados levando a uma interação entre os elétrons π em diferentes regiões do polímero, causando uma alteração nos níveis eletrônicos. Quanto maior o comprimento de conjugação, maior a proximidade dos níveis de energia e, portanto, menor o valor de energia de banda proibida. De maneira análoga, quanto menor o comprimento de conjugação, maior a localização dos estados energéticos e maior será o valor de banda proibida [8]. Assim, em um sistema conjugado real, teremos uma distribuição de valores de energia de banda proibida relacionada à distribuição de comprimentos de conjugação ao longo da cadeia. Esta situação pode ser visualizada pela figura 1.5 que mostra uma cadeia polimérica com diferentes comprimentos conjugados (fig. 1.5.a) associada à respectiva distribuição de energias de banda proibida (fig. 1.5.b) representadas por E_g .

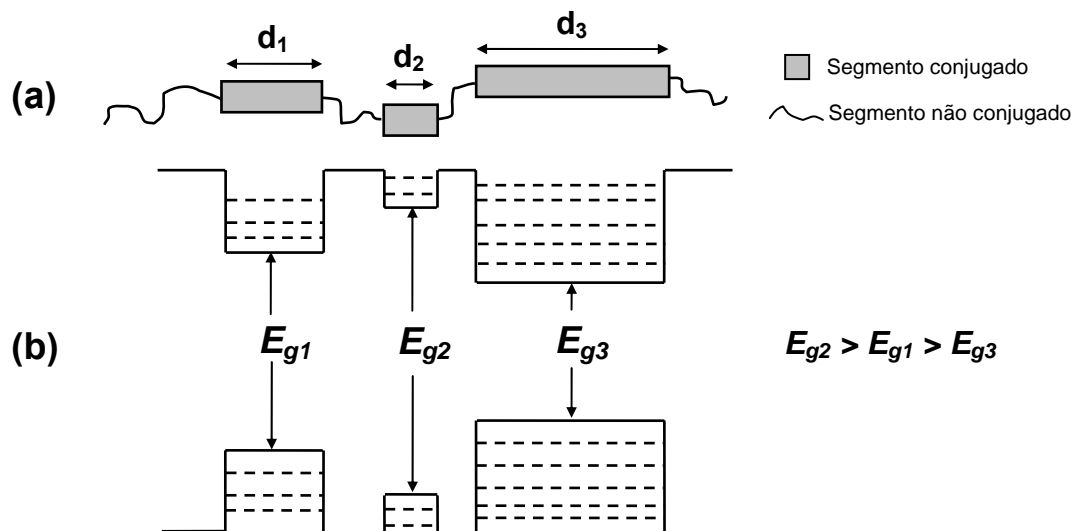


Figura 1.5 – Representação esquemática de uma cadeia polimérica com diferentes comprimentos de conjugação (a) e sua respectiva distribuição de energias de banda proibida (b).

Alguns estados energéticos poderão aparecer dentro da banda proibida devido a relaxações das cadeias, injeção ou extração de cargas junto a defeitos estruturais. Estes recebem o nome de “*quasi-partículas*” e serão vistos a seguir.

Quasi-partículas

Em cadeias conjugadas, a energia total do sistema no estado fundamental diminui devido à relaxação. A energia da banda ocupada (HOMO) para uma cadeia com alteração de ligações duplas e simples é menor comparada a uma cadeia linear, refletindo em um ganho de energia. Esta estrutura alternada é contra-balanceada pelo aumento da energia elástica causada pelo deslocamento dos átomos de carbono, resultando em uma situação de equilíbrio, na qual a energia total do sistema é minimizada. Assim, podemos dizer que a estrutura mais estável de uma cadeia polimérica conjugada é a estrutura relaxada.

Tomemos como exemplo a cadeia de poliacetileno, composta por átomos de carbono alternados por ligações duplas e simples. Esta estrutura existe em duas formas conformacionais diferentes, *trans* e *cis*-poliacetileno. O *trans*-poliacetileno possui um estado fundamental degenerado, ou seja, dois estados conformacionais que levam à mesma energia do estado fundamental. O *cis*-poliacetileno apresenta dois estados fundamentais não-degenerados: “quinoide” e “aromático” (figura 1.6). As *quasi*-partículas formadas nos estados excitados dependem da geometria do polímero em seu estado fundamental [9].

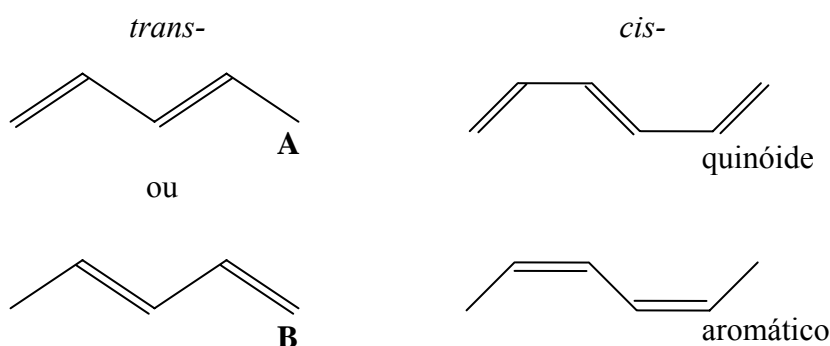


Figura 1.6 – Representação de duas geometrias conformacionais para o poliacetileno: *trans*-poli(acetileno) com duas formas degeneradas A e B (à esquerda) e *cis*-poli(acetileno) com duas formas não-degeneradas, quinoide e aromático (à direita). [255]

Na geometria *trans*, as ligações duplas e simples podem ser permutadas (formas A e B) sem que haja alteração na energia do estado fundamental, o que não é verdade para a geometria *cis*, onde a configuração aromática possui menor energia comparada à quinoide. Em consequência do processo de síntese, por exemplo, eventualmente as formas A e B poderão coexistir em uma mesma cadeia de *trans*-poliacetileno. Aproximando-se as formas A e B, uma região de transição de fase irá ocorrer, caracterizada pelo defeito aparente das ligações alternadas (fig 1.7). Este defeito, chamado “sóliton” neutro, cria um estado não-ligante no centro da banda proibida, como mostra a figura 1.8b. Duas outras situações podem ocorrer pela inserção ou retirada de um elétron gerando combinações de carga e spin: sóliton positivo (fig.1.8a) e sóliton negativo (fig.1.8c).

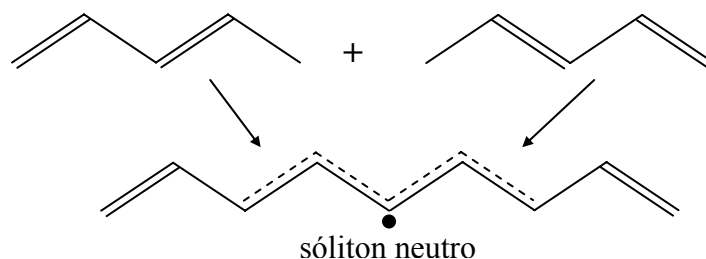


Figura 1.7 – Criação de um sóliton neutro em uma cadeia de poliacetileno devido a defeitos estruturais.

O sóliton é uma *quasi*-partícula que corresponde a ondas solitárias, similares aos fótons para ondas eletromagnéticas ou fônons para ondas sonoras [9]. Ondas solitárias possuem propriedades especiais, como por exemplo, a propagação sem distorção e dissipação de energia. Um sóliton em uma cadeia de poliacetileno é livre para se mover, pois a energia total do sistema independe de sua posição.

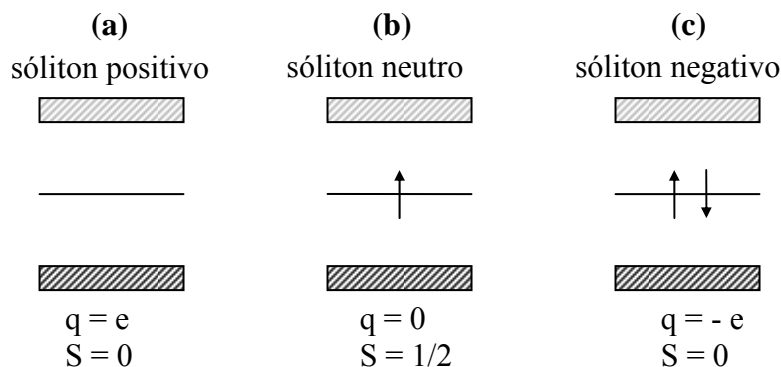


Figura 1.8 – Diagrama de bandas para sólitons positivo (a), neutro (b) e negativo (c) com os valores de carga e spin.

A maioria dos polímeros conjugados possuem estados fundamentais aromáticos não-degenerados com uma estrutura quinoide de mais alta energia, como por exemplo o politiofeno. Pela inserção de cargas extras nestes polímeros (injeção de carga, dopagem), defeitos quinoideais são criados. Estes defeitos, denominados de “pólarons” (fig 1.9a) são

considerados como espécies carregadas auto-localizadas devido à relaxação geométrica das ligações em um número limitado de unidades de monômeros. Com o aumento do nível de dopagem, dois pólarons em uma única cadeia podem coalescer em um “bipólaron” criando uma deformação duplamente carregada em um sistema π conjugado (fig 1.9b) [10].

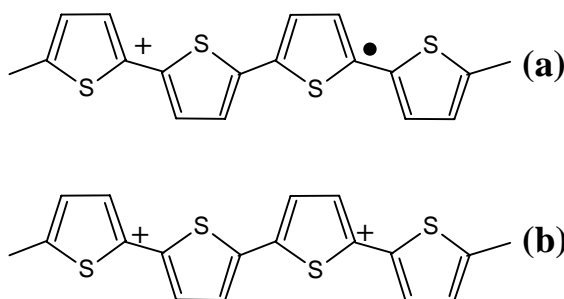


Figura 1.9 – Ilustração esquemática para um polaron positivo (a) e um bipólaron positivo (b) em uma cadeia de politiofeno.

Em resumo, um sóliton é caracterizado por um estado no centro da banda proibida e um polaron é caracterizado por dois estados dentro da banda proibida. Estes dois estados são níveis ligantes e anti-ligantes que resultam da hibridização de dois estados sólitons de um polaron. A ocupação destes estados pode se dar por zero, um ou dois elétrons. Além das excitações carregadas (sólitons, pólarons e bipólarons), excitações neutras podem ocorrer em polímeros conjugados, como por exemplo, dois pólarons de sinais opostos gerando éxcitons-pólarons. Os éxcitons podem ser singletos, quando os spins das cargas constituintes estiverem emparelhados, ou tripletos, quando os spins encontram-se desemparelhados. As representações em níveis de banda de energia para estas *quasi*-partículas estão representadas pela figura 1.10.

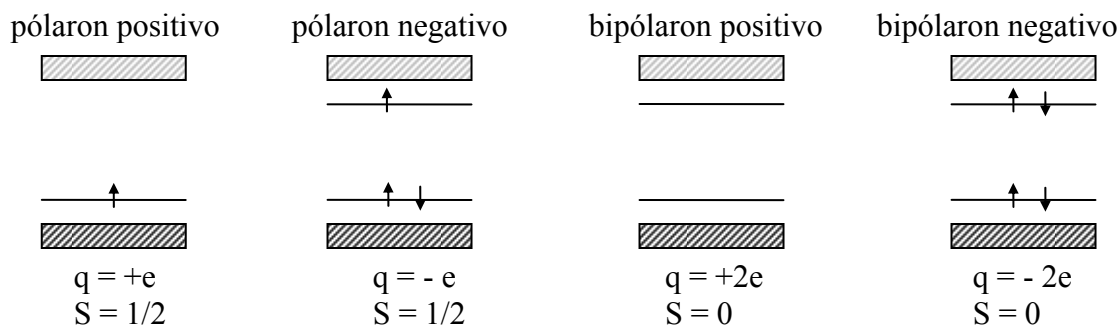


Figura 1.10 – Diagramas de banda esquemáticos representando as *quasi*-partículas pólarons e bipólarons com suas respectivas relações de carga e spin.

Éxcitons

O conceito de éxcitons é bem conhecido no campo de semicondutores e cristais moleculares, mas tem sido assunto de contínua discussão no campo dos polímeros conjugados. Podemos definir dois casos limites: em semicondutores inorgânicos o éxciton é definido como um par elétron-buraco ligado pela atração de Coulomb, e então denominado “éxciton Mott-Wannier” [11,12]. A distância entre elétron e buraco é muito maior que o espaçamento entre cada célula unitária e a anergia de ligação é tipicamente da ordem de 0,1 eV. Neste caso, o par encontra-se delocalizado no cristal. Em sistemas orgânicos, os quais apresentam baixos valores para a constante dielétrica, a interação de Coulomb entre o elétron e o buraco torna-se muito forte e os éxcitons tendem a ser menores, da mesma ordem de uma célula unitária (neste caso, uma unidade molecular). A energia de ligação pode variar de alguns kT (energia de excitação térmica, para temperatura ambiente ~ 25 meV) [13] até valores da ordem de 1,5 eV [14]. Estes são chamados “éxcitons moleculares ou éxcitons Frenkel” e localizam-se geralmente em uma unidade molecular [15,16].

Os pares elétron-buraco podem ser considerados como éxcitons Frenkel se o par estiver localizado em uma unidade molecular, e éxcitons Mott-Wannier se estes se

estenderem em algumas unidades moleculares [17]. Nos casos intermediários, em que os éxcitons encontram-se sobre poucas unidades adjacentes, podem ser denominados de “éxcitons de transferência de cargas”[18]. A figura 1.11 mostra os três tipos de éxcitons descritos acima. Em polímeros conjugados, os éxcitons são muito importantes nos processos de luminescência e foto-geração de portadores de cargas como será visto na próxima sessão.

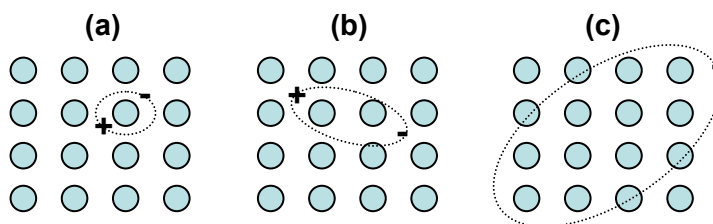


Figura 1.11 – Representação esquemática de três tipos de éxcitons: éxciton Frenkel (a), éxciton intermediário (b), também chamado de éxciton de transferência de carga e éxciton Mott-Wannier (c). Os círculos representam as unidades moleculares.

Absorção e Fotoluminescência

O processo de absorção devido a transições eletrônicas ocorre quando um elétron em um estado energético é excitado por um fóton incidente e ocupa um estado de maior energia. O éxciton criado pode difundir através do semicondutor, separar-se em cargas livres ou recombinar de maneira não-radiativa ou de maneira radiativa, ou seja, emitindo um fóton de menor energia. Este último processo é chamado de fotoluminescência.

Devido ao sistema π conjugado, os polímeros semicondutores geralmente apresentam forte fotoluminescência originada da foto-excitação de elétrons do nível HOMO para o nível LUMO. Os espectros de absorção e emissão apresentam características distintas na região do espectro visível, indicando que os polímeros conjugados apresentam-se coloridos. A intensidade de luz absorvida e emitida depende da energia de banda proibida do material, sendo que as emissões de coloração vermelha

correspondem a materiais com valores baixos de energia de banda proibida, em torno de 1,9 eV, e os materiais que emitem em regiões que tendem para o azul, possuem altos valores de banda proibida.

Quando um fóton é absorvido produzindo a excitação de um elétron, ocorre uma relaxação geométrica na cadeia polimérica (em menos de um picossegundo), similar com o que ocorre na formação de pólarons discutida anteriormente. A recombinação radiativa do elétron com um buraco produz espectros de fotoluminescência semelhantes ao mostrado na figura 1.12a juntamente com o espectro de absorção. Os espectros de absorção e emissão em sistemas conjugados são, em sua maioria, espelhos um do outro (como mostrado na figura 1.12a) e este fato está relacionado com seus estados vibrônicos e as respectivas transições, como será visto a seguir.

Para descrever os estados eletrônicos de uma molécula utiliza-se curvas de potencial em função da coordenada de configuração, similares às de osciladores harmônicos, com estados vibracionais representados por “ m ” correspondentes aos diferentes valores de energia (veja figura 1.12b). No caso dos polímeros conjugados, estas vibrações são produzidas pelos átomos de carbono em ligações duplas.

As transições eletrônicas entre diferentes níveis seguem o princípio de Frank-Condon, o qual descreve que estas ocorrem mais rápido do que qualquer mudança das posições atômicas. A figura 1.12b representa o estado fundamental (S_0) e excitado (S_1) para um polímero conjugado em função da coordenada de configuração, e as diferentes transições vibrônicas para absorção e emissão são representadas por setas entre os níveis vibrônicos. As transições com maiores probabilidades irão representar os picos máximos ou “ombros” nos espectros de absorção e emissão.

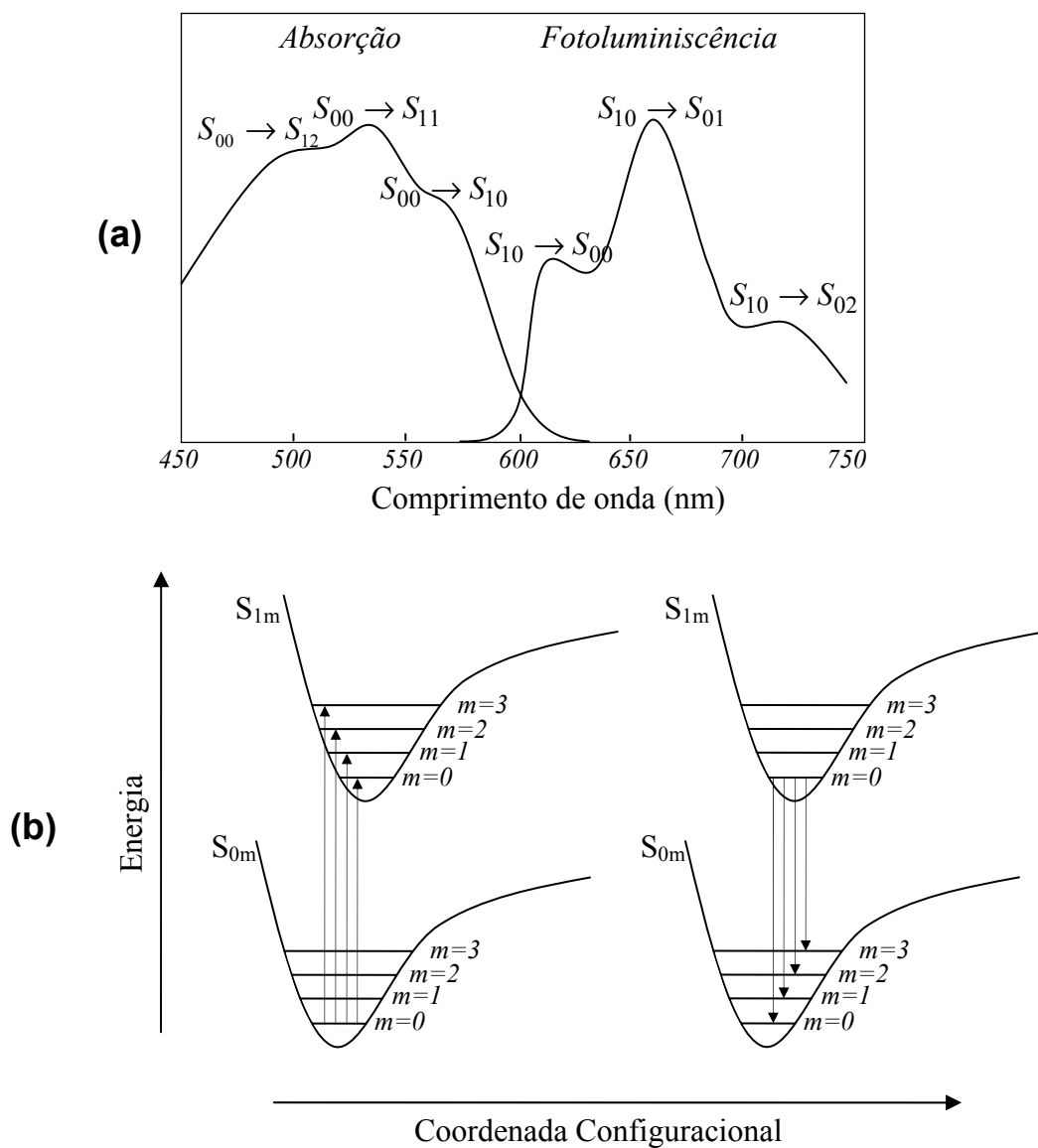


Figura 1.12 – Espectro de absorção e emissão para um polímero conjugado com as transições (mostradas em (b)) marcadas nos picos e ombros dos respectivos espectros (a). Transições ópticas entre níveis de energia vibracionais em uma molécula conjugada (b). Ao lado esquerdo encontra-se o processo de absorção e ao lado direito, o processo de emissão.

A absorção ocorre do estado fundamental S_{00} para qualquer estado excitado vibracional S_{lm} . Este processo é seguido por decaimentos não-radiativos muito rápidos (~ 100 fs) até o nível vibracional S_{11} do estado excitado. Finalmente, a emissão irá ocorrer pela relaxação do nível mais baixo excitado S_{10} para qualquer nível do estado vibracional fundamental (S_{0m}). O tempo de vida de um elétron em um estado vibrônico S_{10} é da ordem de $0,1 - 1$ ns para polímeros [19].

As simetrias exibidas entre transições vibracionais na absorção e na emissão levam então a uma imagem espelhada entre os dois espectros. As diferentes transições irão, conseqüentemente, dar origem a uma estrutura vibrônica em ambos espectros de absorção e emissão. No entanto, o espectro de emissão demonstra uma característica vibracional mais pronunciada (figura 1.12a). Isto pode ser explicado pela distribuição mais estreita de estados excitados da geometria molecular comparada com a configuração no estado fundamental, isto é, somente segmentos conjugados mais longos irão contribuir para a emissão, enquanto que a maioria dos segmentos participam na absorção [20].

Os materiais luminescentes normalmente apresentam um deslocamento em energia entre a transição do nível mais baixo em absorção, resultante da transição S_{00} para S_{10} , e o mais alto nível de transição em emissão, ou seja, S_{10} para S_{00} . Este deslocamento é devido à relaxação conformacional molecular e é conhecido como o “deslocamento de Stokes” [7]. Os polímeros apresentam uma estrutura mais quinoideal em estados excitados, a qual reduz o ângulo de torção entre os anéis gerando uma planarização das cadeias. Como no estado fundamental as cadeias são mais flexíveis, vários estados conformacionais são possíveis e, assim, um “alargamento” de transições é observado nos espectros de absorção, as quais podem mascarar os modos vibracionais. Outras possíveis causas para o deslocamento de Stokes nos polímeros conjugados são o transporte de éxcitons em segmentos com energia mais baixa e diferentes transições eletrônicas na absorção e emissão.

Os processos de decaimento dos éxcitons podem ocorrer em várias rotas. Além das transições radiativas, poderão ocorrer transições não-radiativas, que fornecem energia na forma de torção e vibração molecular. As transições de decaimento estão sujeitas a regras de seleção, correspondentes aos estados singletos e tripletos, dependendo da

paridade dos elétrons que formam os éxcitons. No processo de decaimento dentro de um estado singlete, o elétron voltará rapidamente para o estado de energia mais baixa de forma não-radiativa até chegar no estado em que seja permitida a transição radiativa. Este processo é denominado como “conversão interna (CI)”.

O decaimento poderá também ocorrer via estado tripleto através do “cruzamento inter-sistema (CIS)”. Eventualmente, a transição direta dos estados singlete excitado e fundamental é proibida pela combinação de spins, o que significa dizer que o sistema irá para um estado tripleto de menor energia e fará outras conversões internas até que seja possível ir para o estado fundamental de menor energia (figura 1.13). Este processo é responsável pela fosforescência dos materiais e devido a estas transições extras, o éxciton tripleto tem um tempo de vida maior que o éxciton singlete.

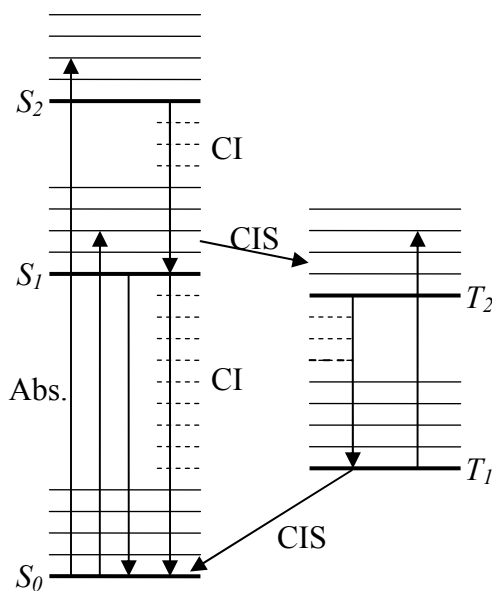


Figura 1.13 – Transições ópticas indicando o estado singlete fundamental (S_0) e os estados excitados singlete S_1 e S_2 , e os tripletos T_1 e T_2 . As transições ocorrem através de conversões internas não-radiativas (CI) e cruzamentos inter-sistema (CIS) gerando emissão radiativa em um processo mais longo.

Transporte de cargas

Em materiais eletrônicos cristalinos (metais, semicondutores), a condução elétrica é diferente daquela de materiais amorfos como os polímeros. Os elétrons em uma rede cristalina estão livres e se movem em um potencial periódico, sendo conhecidos como “elétrons Bloch”. Estes elétrons possuem estados estacionários como consequência da periodicidade do potencial e são estendidos, delocalizados em todo o cristal [21].

Em semicondutores orgânicos amorfos, estados localizados distribuídos de forma randômica surgem devido ao potencial no qual o elétron se move ser desordenado [22]. O transporte de elétrons entre estes estados localizados é feito através do tunelamento quântico assistido por fônons², conhecido por “hopping” [23]. A figura 1.14 mostra um diagrama esquemático de uma estrutura de bandas com estados localizados na banda proibida, distribuídos randomicamente em espaço e em energia. O nível de energia de Fermi se encontra no centro da banda proibida, os estados abaixo deste nível estão ocupados e os estados acima deste nível estão vazios. Os elétrons irão tunelar de sítios ocupados para sítios vazios, na maioria das vezes para sítios de mais alta energia, com a ajuda de fônons.

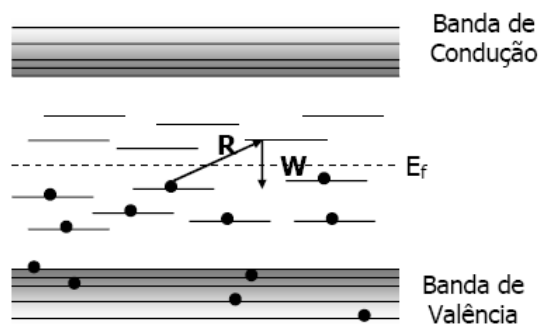


Figura 1.14 – Esquema de níveis eletrônicos de um sólido desordenado para demonstrar a condutividade por hopping. E_f : Energia de Fermi, R : distância espacial entre os estados, W : distância energética entre os estados.

² Fônon: um quantum de vibração da rede em um sólido

A dependência da condutividade por hopping com a temperatura é explicada pela teoria VRH³. Em altas temperaturas, mais fônons estão disponíveis para assistir uma transição para níveis de mais alta energia. Quando a temperatura diminui, menos fônons estão disponíveis e estados energeticamente acessíveis tornam-se raros diminuindo a probabilidade de tunelamento e, assim, diminuindo a condutividade. Consequentemente, a distância média para uma transição por hopping diminui. Como a probabilidade de tunelamento diminui exponencialmente com a distância, a condutividade também diminui.

A expressão da condutividade em função da temperatura é dada por:

$$\sigma = \sigma_0(T) \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{1+d}} \right] \quad (1.1)$$

onde d é a dimensão do sistema onde o processo de hopping ocorre (1=unidimensional, 2=bidimensional, etc), σ_0 está relacionado com a distância média de hopping, a densidade eletrônica de estados no nível de energia de Fermi e a frequência de fônons. A temperatura característica T_0 está relacionada com o inverso do comprimento de localização e a densidade eletrônica de estados no nível de Fermi.

Interface Metal / Semicondutor

Como visto anteriormente, os polímeros conjugados são considerados como semicondutores orgânicos e geralmente apresentam mobilidade de portadores de carga maior para buracos do que para elétrons. Neste caso, são considerados como semicondutores tipo “p”. Na construção de células fotovoltaicas, o material orgânico encontra-se em contato com dois eletrodos, sendo um deles metálico. O tipo de interface formada entre o metal e o polímero é muito importante para a determinação dos

³ VRH: Variable range hopping

processos de injeção e transporte de cargas em dispositivos opto-eletrônicos e depende dos níveis de energia dos materiais.

O nível de Fermi (E_f) é definido como a energia do nível mais alto ocupado por um estado quântico. Nos metais este nível localiza-se no centro da banda de condução, e em semicondutores não-dopados este nível localiza-se no centro da banda proibida. A função trabalho (Φ) é definida como a energia necessária para se arrancar um elétron e seu valor é a diferença entre o nível de Fermi e o nível de vácuo no diagrama de bandas. Quando um metal entra em contato com um semicondutor, ocorre um balanço de cargas de um material para o outro até que os níveis de Fermi se igualem no equilíbrio térmico. Quando a função trabalho do metal (Φ_m) é menor que a função trabalho do polímero (Φ_p), ocorrerá a transferência de elétrons do metal para o semicondutor, criando um acúmulo de cargas negativas no polímero e cargas positivas no metal próximo à interface. Estas regiões são denominadas de “regiões de carga espacial”. A curvatura de banda devido a este fenômeno cria a chamada “zona de depleção”, definida pela distância do início da curvatura até à interface e possui largura W (em dispositivos feitos com filmes finos, a camada de depleção eventualmente possui a mesma largura que a espessura do filme). Esta situação está representada na figura 1.15a e o tipo de contato formado neste caso é dito bloqueador (retificador) formando uma barreira para injeção de cargas positivas no semicondutor. Esta barreira energética é conhecida como “barreira Schottky” e é dada pela diferença de energia entre a função trabalho do metal e a afinidade eletrônica do semicondutor (χ – diferença de energia entre o HOMO e o nível de vácuo). Para um semicondutor tipo “p” a altura de barreira é dada por [24]:

$$\phi_b = E_g - (\Phi_m - \chi) \quad (1.2)$$

onde ϕ_b é a altura da barreira Schottky, E_g é a energia de banda proibida e χ é a afinidade eletrônica. Em semicondutores com baixa mobilidade, como no caso dos orgânicos, a expressão dada para a corrente elétrica limitada pelo contato é descrita pela equação da emissão termoiônica sobre a barreira de potencial, considerando efeitos de difusão de portadores, onde o transporte de cargas é dado por [25]:

$$J = A^* T^2 \exp\left(\frac{-q\phi}{k_B T}\right) \cdot \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (1.3)$$

onde J é a densidade de corrente, A^* é a constante efetiva de Richardson, T é a temperatura absoluta, q é a carga elétrica elementar, k_B é a constante de Boltzman e V a tensão aplicada.

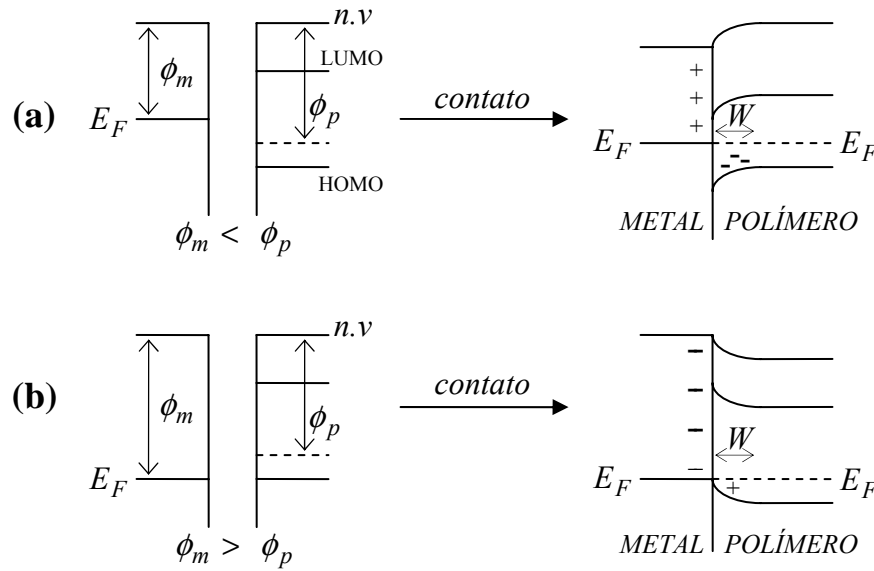


Figura 1.15 – Diagrama de níveis de energia para a interface metal/semicondutor. A situação representada em (a) indica a formação de um contato retificador, com o aparecimento da barreira “Schottky”. Em (b) a situação é representada para a formação de um contato ôhmico.

Na situação em que a função trabalho do metal é maior que função trabalho do polímero, haverá a transferência de elétrons do semicondutor para o metal, levando a um aumento de portadores positivos no polímero próximo à interface de contato, como representado na figura 1.15b. A região com acúmulo de portadores positivos no polímero recebe o nome de região de acumulação e neste caso o contato é dito ôhmico, por não apresentar barreiras para injeção de cargas na interface. O eletrodo também é considerado ôhmico se apresentar barreiras de potencial inferiores a 0,3 eV [26] no semicondutor e

garantir injeção de cargas suficiente para alcançar o regime de “corrente limitada por carga espacial” (descrito em breve) a altos campos.

No processo de injeção de cargas do metal para o polímero, ocorrerá, eventualmente, o acúmulo de cargas espalhado no volume do semiconductor, por este apresentar baixa mobilidade. Assim, o eletrodo fornece mais corrente do que o semiconductor pode transportar e a corrente é dita limitada por carga espacial. Se considerarmos um semiconductor sem armadilhas, ou seja, sítios com energia mais baixa capazes de “capturar” uma carga (ex., átomos de oxigênio), a corrente total em função da tensão aplicada é dada por [27,28]:

$$J = \underbrace{qp_0\mu_p \frac{V}{d}}_{\text{Ôhmico}} + \underbrace{\frac{9}{8}\epsilon\mu_p \frac{V^2}{d^3}}_{\text{Carga espacial}} \quad (1.4)$$

onde p_0 é a densidade de portadores livres gerados termicamente, μ é a mobilidade, d é a espessura do semiconductor, ϵ a constante dielétrica do semiconductor.

Enquanto a densidade de portadores livres termicamente gerados é dominante, a corrente segue a lei de Ohm. No caso contrário, a corrente aumenta com o quadrado da tensão aplicada de acordo com o segundo termo da equação 1.4. Este termo é conhecido como a equação de Mott e Gurney para correntes limitadas por carga espacial livre de armadilhas. A transição do regime ôhmico para o regime de carga espacial ocorre de maneira suave neste caso.

Se o material apresentar armadilhas “rasas” (baixo potencial), o tempo de residência na armadilha é inferior ao tempo de trânsito do portador de carga. A carga espacial é então composta de portadores de carga livres e os portadores “liberados” termicamente das armadilhas rasas. A equação de Mott-Gurney ainda é válida se a mobilidade μ for multiplicada por um fator F definido como a proporção de cargas livres, fornecendo uma mobilidade efetiva dada por:

$$\mu_{ef} = F\mu \quad (1.5)$$

Uma vez que o campo elétrico aplicado é forte o suficiente para liberar os portadores de carga das armadilhas, a corrente irá retornar a obedecer a equação de Mott-Gurney (ver figura 1.16).

Se o material contém armadilhas “profundas” (alto potencial), o tempo de residência na armadilha é superior ao tempo de trânsito do portador de carga. O regime de carga espacial depende então da densidade de armadilhas e sua respectiva distribuição dentro da banda proibida. A transição do regime ôhmico para o regime de carga espacial ocorre de maneira mais abrupta nesta situação (figura 1.16).

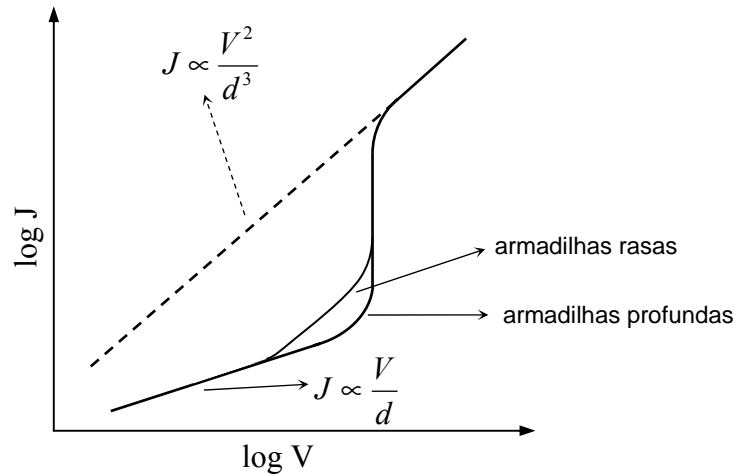


Figura 1.16 – Representação esquemática de um gráfico $J \times V$ em escala log-log mostrando a forma das curvas para correntes limitadas por carga espacial com armadilhas rasas e profundas [27].

Consideremos agora a situação em que um polímero semiconductor é disposto entre dois eletrodos metálicos, e sua espessura é da ordem da largura da camada de depleção ($d = W$). A situação está representada na figura 1.17. No item (a) os materiais são colocados em contato e um campo interno é gerado dentro do semiconductor (compare com a figura 1.15b discutida acima). A diferença entre as funções trabalho dos metais (Φ_I

e Φ_2) fornece o valor do “potencial intrínseco” (V_i) criado na camada polimérica. Se aplicarmos uma tensão no dispositivo com o mesmo valor do potencial intrínseco, os níveis HOMO e LUMO voltam a apresentar uma estrutura “plana” de bandas (fig. 1.17b) criando as barreiras (ϕ_1 e ϕ_2) nas interfaces metal₁/LUMO (para a injeção de buracos) e metal₂/HOMO para a injeção de elétrons, respectivamente. Na situação (c) a tensão aplicada é maior que o potencial intrínseco e a corrente flui no interior do dispositivo.

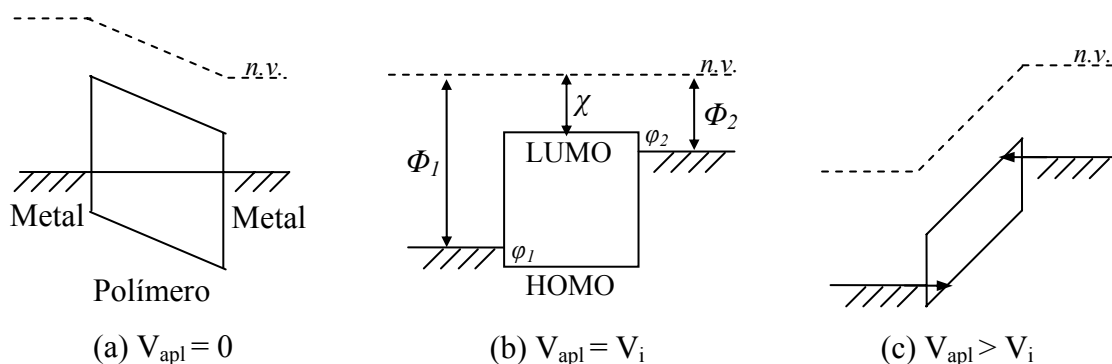


Figura 1.17 – Diagrama de bandas esquemático para um polímero semiconductor com a espessura da camada igual ao comprimento da camada de depleção. Ilustração do potencial intrínseco V_i criado no polímero quando este é colocado em contato com os eletrodos. V_{apl} é a tensão aplicada, V_i é o potencial intrínseco devido a diferença de função trabalho dos eletrodos Φ_1 e Φ_2 , χ é a eletroafinidade do polímero, e ϕ_1 / ϕ_2 são as alturas de barreira para a injeção de buracos e elétrons, respectivamente.

O potencial V_i é uma grandeza importante para a caracterização fotovoltaica de diodos orgânicos. A baixas temperaturas, a iluminação do diodo pode gerar a condição de banda plana e a tensão de circuito aberto (definida na próxima sessão) terá o mesmo valor que o potencial intrínseco. À temperatura ambiente, a condição de banda plana não é totalmente alcançada e uma pequena correção deve ser adicionada à tensão de circuito aberto para se obter o valor do potencial intrínseco [29]. Na próxima sessão serão discutidos os processos fotovoltaicos em diodos orgânicos.

1.3 Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos

Os dispositivos fotovoltaicos geram corrente elétrica sob iluminação e podem ser divididos em duas classes dependendo de sua aplicação tecnológica: detecção de luz (fotodetectores, fotocondutores) ou conversão de potência elétrica (células solares). Para um fotodetector, algumas vezes é suficiente apresentar sensibilidade para apenas um comprimento de onda, por outro lado, as células solares devem possuir uma ampla sensibilidade ao espectro solar de emissão.

A conversão solar em potência elétrica requer a geração de ambas cargas negativas e positivas bem como uma diferença de potencial que possa direcionar estas cargas a um circuito elétrico externo. Uma comparação interessante feita por K. Petritsch [27] relaciona o funcionamento de uma célula solar (figura 1.18) a uma “bomba de elétrons movida à luz solar”: a altura máxima de elétrons que é “bombeada” é igual ao maior valor de tensão que a célula pode fornecer (ou seja, a tensão de circuito aberto) e a corrente máxima que atravessa a célula (corrente de curto circuito) é determinada pela “taxa de bombeamento”.

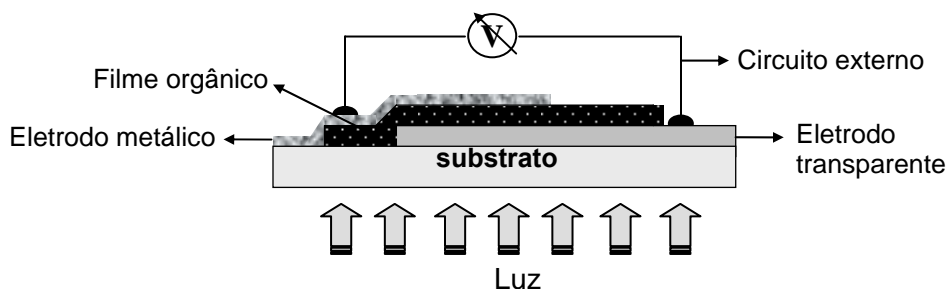


Figura 1.18 – Estrutura de uma célula solar orgânica. O filme orgânico compreende uma ou mais camadas semicondutoras, uma mistura de materiais ou a combinação destas duas estruturas.

Em células solares inorgânicas, como por exemplo uma junção p-n de silício, o processo de geração de portadores de carga é simples. A absorção de um fóton de energia maior que a banda proibida leva à formação direta de uma par elétron-buraco e a corrente fotovoltaica nestas células é o resultado direto do transporte destas cargas livres aos

eletrodos. Porém, em materiais orgânicos o processo de geração de cargas é mais complexo. A absorção de um fóton cria um estado excitado (éxciton, como já vimos anteriormente) ao invés de cargas livres. De maneira a gerar foto-corrente eficiente, estes éxcitons devem ser dissociados antes que processos de recombinação de cargas ocorram. Voltemos então à analogia da bomba de elétrons. Suponha que a bomba possa promover 100 elétrons/s da banda de valência (HOMO) para a banda de condução (LUMO), o valor máximo de corrente contínua de elétrons que flui através do circuito externo é então de 100 elétrons/s. Se o fluxo de corrente é reduzido, digamos que apenas 80 elétrons/s cheguem ao circuito externo e 20 elétrons/s voltem para a banda de valência antes de deixarem o dispositivo. Estas perdas em corrente elétrica estão relacionadas à processos de recombinação das cargas foto-geradas, devido a defeitos ou outros fenômenos que ocorrem na estrutura do semicondutor e que dão origem ao aparecimento de estados de menor energia dentro da banda proibida. Se estes estados não existirem no semicondutor, a recombinação ocorre de maneira radiativa, ou seja, através do processo de fotoluminescência. Como visto na sessão anterior, este processo ocorre diretamente de uma banda para outra. Como consequência, altos valores em eficiência de fotoluminescência podem ser considerados como prova da ausência de canais de recombinação não-radiativa mais rápida e então mais eficiente. Os portadores de carga terão mais tempo para alcançar os eletrodos, após a dissociação, antes de recombinarem radiativamente sob emissão de luz.

A figura 1.19 mostra a seção transversal de um dispositivo fabricado da maneira mais simples, contendo uma camada de polímero entre dois eletrodos. Um dos eletrodos deve ser transparente à entrada de luz, e neste caso, FTO (óxido de estanho dopado com flúor) é utilizado com este propósito.

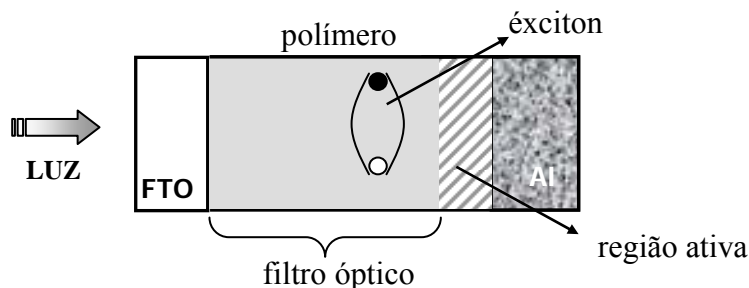


Figura 1.19 – Representação esquemática de um dispositivo fotovoltaico feito com uma camada de polímero entre dois eletrodos.

Basicamente, o processo de geração de foto-corrente em dispositivos orgânicos segue os seguintes passos (figura 1.20):

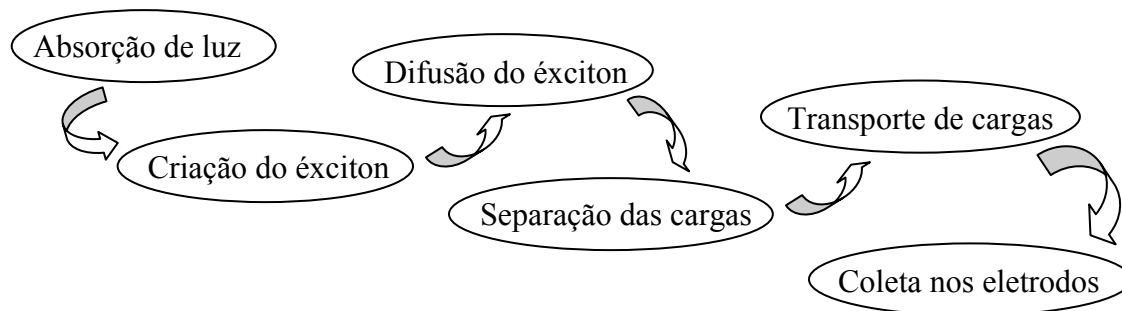


Figura 1.20 – Processos envolvidos na geração de corrente elétrica em um dispositivo fotovoltaico orgânico.

Na maioria dos dispositivos orgânicos, nem todos os fótons incidentes são absorvidos na camada ativa devido, principalmente, às seguintes questões: a energia de banda proibida geralmente é muito alta. Um valor de 1,1 eV (1100 nm) proporcionaria a absorção de 77% da luz solar. No entanto, os polímeros conjugados apresentam energias de banda proibida um tanto maiores, da ordem de 1,5 – 2 eV, o que reduz o aproveitamento para aproximadamente 30%. Porém é necessário ressaltar que apesar de mais fótons serem absorvidos em materiais com baixos valores de banda proibida, perdas serão geradas pelo excesso de fótons com comprimentos de onda menores. Existem então limites práticos na obtenção de materiais com baixos valores de energia de banda proibida [30]. Um dispositivo feito com uma camada polimérica tem sua eficiência em

absorção limitada e uma das soluções seria a mistura com materiais apresentando valores diferentes de banda proibida.

Como visto anteriormente, após a absorção de fótons, o material cria éxcitons (pares elétron-buraco ligados pela atração de Coulomb) que necessitam ser dissociados para a geração de corrente no circuito externo. As regiões de dissociação encontram-se em interfaces polímero/metal, onde o campo elétrico é mais intenso ou em sítios que atuam como armadilha de cargas, por exemplo, moléculas de oxigênio [31] (situação indesejada). A região de dissociação próxima ao eletrodo metálico é chamada “região ativa” (representada pela área hachurada da figura 1.19) e o tamanho que a delimita relaciona-se ao comprimento de difusão do éxciton. Em polímeros, este comprimento é da ordem de 10 nm, e por isso os dispositivos de uma camada polimérica são construídos com filmes muito finos. Dispositivos feitos com camadas mais espessas têm sua eficiência comprometida pelo transporte de cargas devido à alta resistência da camada, e pelo “efeito de filtro” causado pela absorção de luz no volume do polímero fora da região ativa (ver figura 1.19).

Diferentes arquiteturas (bicamada e heterojunção) são possíveis soluções para a construção de dispositivos mais eficientes e serão discutidas nas próximas sessões. Antes, porém, apresentaremos os parâmetros fundamentais para a caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

Caracterização de dispositivos fotovoltaicos

Algumas características são importantes na determinação da eficiência de um dispositivo fotovoltaico que permitem a comparação entre dispositivos fabricados com diferentes materiais.

A partir do espectro dinâmico, ou resposta espectral, e das curvas características $J \times V$ são determinadas quantidades como eficiência quântica externa ($IPCE$), tensão de circuito aberto (V_{OC}), corrente de curto circuito (J_{SC}), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão de potência (η)⁴.

Eficiência quântica externa (IPCE)

A resposta espectral, ou espectro dinâmico é obtido pela medida da resposta elétrica do dispositivo sob iluminação monocromática em vários comprimentos de onda, sem tensão aplicada, ou seja, é a medida da densidade de foto-corrente de curto circuito (J_{SC}). A razão entre a foto-corrente medida e a intensidade de luz monocromática que incide na amostra, não se levando em conta a quantidade de fótons refletida pelo substrato, é dada pela eficiência quântica externa $IPCE$. Esta quantidade é o balanço entre o número de portadores de carga que contribui para a foto-corrente pelo número de fótons que incide na camada foto-sensível em cada comprimento de onda.

O número de cargas geradas por unidade de tempo e por unidade de área é dado por:

$$N_c = \frac{J_{SC}}{q} \quad (1.6)$$

onde J_{SC} é a densidade de corrente de curto circuito, ou seja, é a corrente gerada apenas pela absorção de fótons sem tensão aplicada, e q é o valor da carga elétrica elementar.

O número de fótons que incide sobre o dispositivo, por unidade de tempo e unidade de área é dado por:

⁴ As grandezas $IPCE$, V_{OC} , J_{SC} e FF são representadas por acrônimos oriundos da língua inglesa e que significam: $IPCE$ (incident photon converted to electron); V_{OC} “OC” (open circuit); J_{SC} “SC” (short circuit) e FF (fill factor). Por questões usuais na área de fotovoltaicos orgânicos, este padrão será utilizado nesta tese.

$$N_f = \frac{I_\lambda}{\frac{hc}{\lambda}} \quad (1.7)$$

onde I_λ é a intensidade da fonte, h a constante de Planck, c a velocidade da luz no vácuo e λ o comprimento de onda da radiação incidente. Assim, fazendo a relação entre o número de cargas geradas N_c pelo número de fótons incidentes N_f , e substituindo os valores das constantes, tem-se:

$$IPCE(\%) = \frac{N_c}{N_f} = 1240 \times \frac{J_{SC}}{I_\lambda \cdot \lambda} \quad (1.8)$$

Neste caso, o valor 1240 aparece pelo ajuste das grandezas J_{SC} em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, I_λ em W/m^2 e λ em nm, que são valores usuais quando trabalha-se com dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Deve-se levar em conta também que a percentagem já está inclusa neste valor, assim, o *IPCE* é uma medida percentual de eficiência.

Respostas espectrais simbáticas e antibáticas

Em muitos dispositivos orgânicos, a relação entre a foto-corrente (e então a eficiência *IPCE*) e o espectro de absorção pode ser classificada em dois tipos: quando o valor máximo de *IPCE* é obtido para o máximo valor em absorção de luz, a resposta de eficiência é dita “simbática” ao espectro de absorção do material (figura 1.21a). Quando o espectro de *IPCE* localiza-se fora da região de máxima absorção, a resposta é dita “antibática” (figura 1.21b) [31].

Em materiais orgânicos, os portadores de carga negativa possuem mobilidade menor do que os portadores de carga positiva [31]. Desta maneira a foto-corrente será maior no intervalo de comprimentos de onda da luz incidente que gerar éxcitons mais próximos ao eletrodo coletor de elétrons. Isto faz com que, de modo geral, o tipo de resposta espectral dependa de qual eletrodo esteja sendo iluminado. Se a iluminação

através de um eletrodo produz uma resposta simbática, geralmente a iluminação feita pelo outro eletrodo produzirá uma resposta antibática.

A resposta simbática indica que a região onde ocorre a dissociação dos éxcitons é aquela próxima ao eletrodo iluminado, ou seja, grande parte da luz que é absorvida é convertida em cargas para o circuito externo. Consequentemente, a resposta antibática indica que a região que mais contribui para a foto-corrente é aquela próxima ao eletrodo oposto ao iluminado. Este fenômeno é observado também através do efeito de filtro, discutido anteriormente. Se o dispositivo possui uma camada ativa muito espessa, os fotões que chegam à região de dissociação geram um espectro de eficiência deslocado para comprimentos de onda de menor energia, ou seja, fora do máximo de absorção do material.

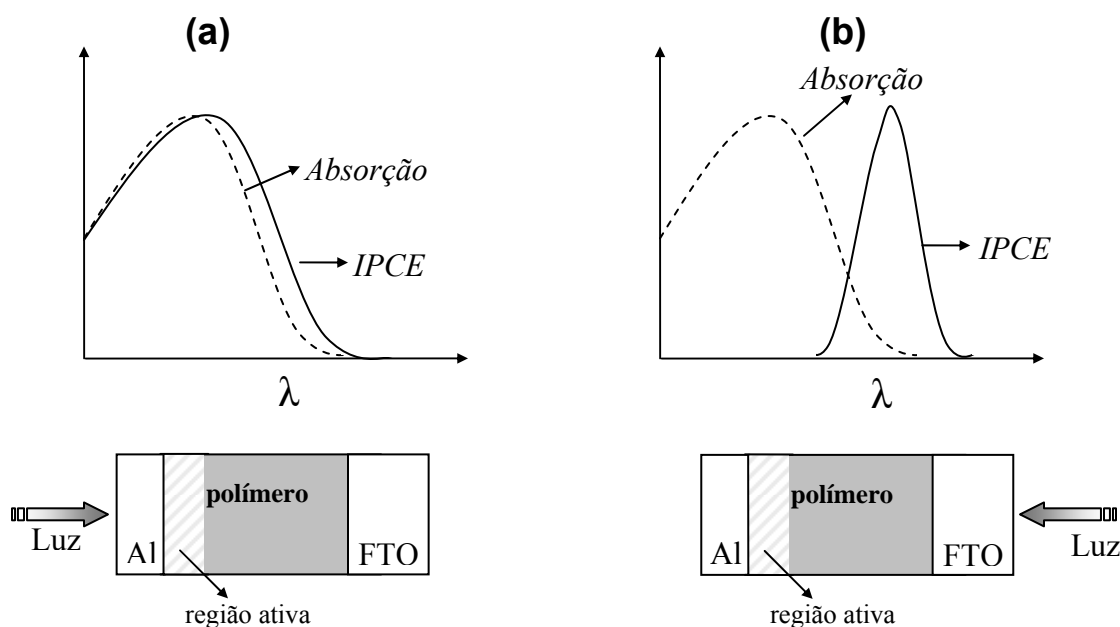


Figura 1.21 – Representação esquemática das respostas simbáticas (a) e antibáticas (b) do espectro de eficiência quântica externa (*IPCE*) (linha cheia) e o espectro de absorção do polímero (linha tracejada).

As respostas espectrais simbáticas e antibáticas da eficiência com o espectro de absorção irão coexistir, independente do eletrodo que esteja sendo iluminado, se a espessura da camada ativa for da ordem do comprimento de difusão do éxciton, ou seja,

algumas dezenas de nanômetros [32]. Assim, os dispositivos iluminados pelo eletrodo transparente apresentarão maior eficiência, visto que a probabilidade de um éxciton se recombinar antes de chegar à região de dissociação irá diminuir [33,34].

Tensão de circuito aberto (V_{OC}) e corrente de curto circuito (I_{SC})

Ao final da sessão 1.2 definimos o conceito do potencial intrínseco (V_i) criado no interior de uma camada polimérica quando esta é colocada em contato com os eletrodos (figura 1.17). Em um dispositivo sob iluminação, depois da dissociação dos éxcitons, as cargas são transportadas aos eletrodos seguindo o campo interno que irá aumentar a energia do eletrodo de menor função trabalho (Φ_1) e diminuir a energia de Fermi do eletrodo de maior função trabalho (Φ_2), quase atingindo condição de banda plana, criando uma diferença de potencial, definida como a tensão de circuito aberto (V_{OC}) (figura 1.22b).

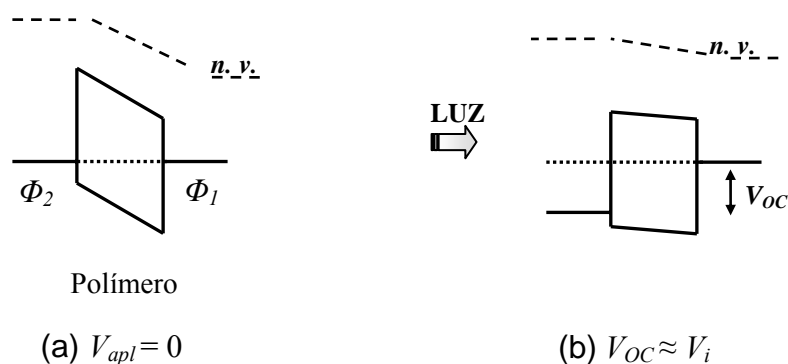


Figura 1.22 – Diagrama esquemático que mostra um dispositivo fotovoltaico Φ_2 /Polímero/ Φ_1 no escuro com o alinhamento dos níveis de Fermi (a) e sob iluminação (b), a tensão de circuito aberto é aproximadamente o valor do potencial intrínseco em temperatura ambiente.

n.v.: nível de vácuo.

O máximo valor de corrente elétrica que atravessa o dispositivo sob iluminação quando nenhuma tensão externa é aplicada, é determinado pela corrente de curto circuito (I_{SC}). Como visto anteriormente no cálculo de $IPCE$, utiliza-se este valor dividido pela área do dispositivo a fim de se ter a densidade de corrente de curto circuito J_{SC} . Esta

quantidade resulta do campo interno criado pelos eletrodos e das propriedades de transporte do material.

Curvas características $J \times V$

A resposta elétrica de cada dispositivo fotovoltaico é obtida através de curvas características de densidade de corrente *versus* tensão aplicada ($J \times V$). A figura 1.23 mostra uma curva característica hipotética para um dispositivo no escuro e sob iluminação. A tensão de circuito aberto (V_{OC}) e a densidade de corrente de curto circuito (J_{SC}) estão representadas na curva sob iluminação.

Esta é uma representação para o comportamento mais próximo do ideal em células fotovoltaicas. A curva no escuro representa a resposta para um diodo retificador onde há corrente elétrica apenas para tensão direta (o eletrodo de maior função trabalho é polarizado positivamente e o eletrodo de menor função trabalho, negativamente).

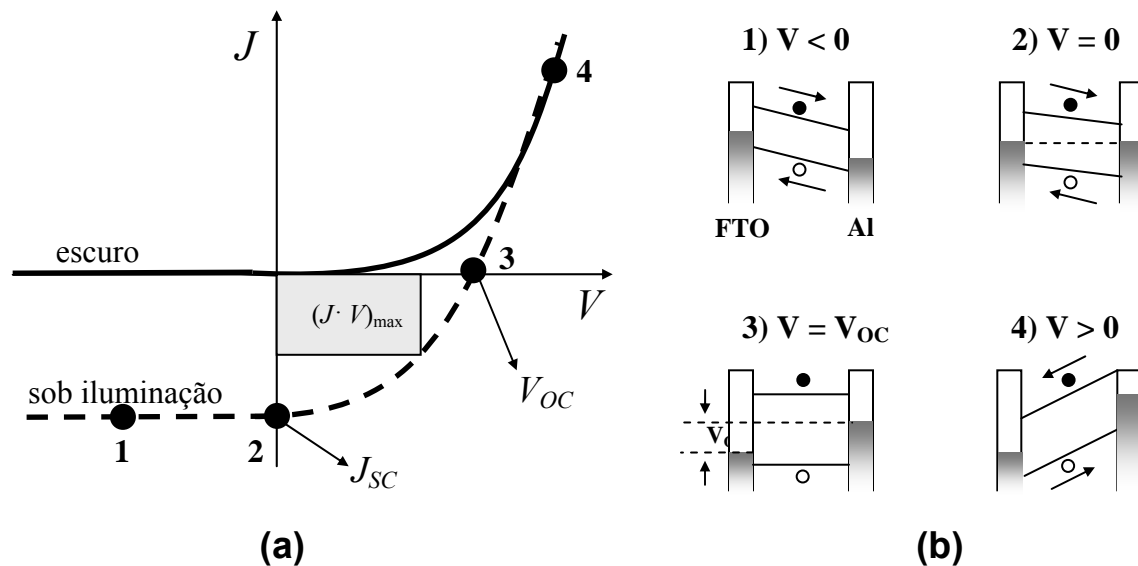


Figura 1.23 – Curva característica $J \times V$ para um dispositivo fotovoltaico (a). Em (b) temos a representação das situações 1, 2, 3 e 4 em diagramas de energia (esquema baseado na referência [27]).

Sob iluminação, a curva é baixada pela corrente de curto circuito (terceiro e quarto quadrantes). A figura 1.23b mostra o comportamento da curva sob iluminação através das representações em diagramas de níveis de energia, considerando bandas planas e negligenciando efeitos de carga espacial. Assume-se que a dissociação dos éxcitons ocorre em toda a camada ativa e a inclinação das bandas representam campos elétricos homogêneos que direcionam as cargas aos respectivos eletrodos.

A quantidade de energia elétrica que pode ser extraída de uma célula fotovoltaica é a razão entre a potência máxima fornecida pelo dispositivo e a potência nominal do mesmo. Esta razão recebe o nome de fator de preenchimento (FF) e é dada pela expressão:

$$FF = \frac{(JV)_{\max}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (1.9)$$

onde J e V são valores para densidade de corrente e tensão aplicada que maximizam o produto.

Um dos maiores interesses em dispositivos fotovoltaicos é a eficiência de conversão de potência (η) que relaciona a potência elétrica máxima gerada pela célula (P) pela potência de luz incidente (P_{in}). Assim, temos que:

$$\eta = \frac{P}{P_{in}} = \frac{(JV)_{\max}}{I_0} \quad (1.10)$$

onde I_0 é a intensidade de luz incidente no dispositivo. Em termos do fator de preenchimento (FF), a expressão para o cálculo de η fica:

$$\eta = FF \frac{J_{sc}V_{oc}}{I_0} \quad (1.11)$$

O fator de preenchimento, e então a eficiência de conversão de potência, podem ser vistos como dependentes da forma das curvas $J \times V$. No caso de um dispositivo ideal, sem considerarmos perdas por recombinação e dissipação de energia por efeito Joule nos contatos e no interior da camada ativa, a potência máxima que o dispositivo pode extrair é o produto de J_{SC} por V_{OC} , fornecendo assim um $FF = 1$ (ou 100%). Esta situação está representada pela linha cheia na figura 1.24. O aumento das resistências de contato e da espessura da camada ativa (aumento da resistência interna) levam a um aumento da resistência em série do dispositivo. Assim, a célula sob iluminação comporta-se como um resistor e apresenta uma relação linear entre a corrente e a tensão aplicada (linha tracejada na figura 1.24). Neste caso, o FF é igual a 0,25 ou 25%. Atualmente, a eficiência de conversão de potência para sistemas orgânicos é ainda em torno de 5% [35], ou seja, apenas 5% da luz solar incidente é convertida em energia elétrica.

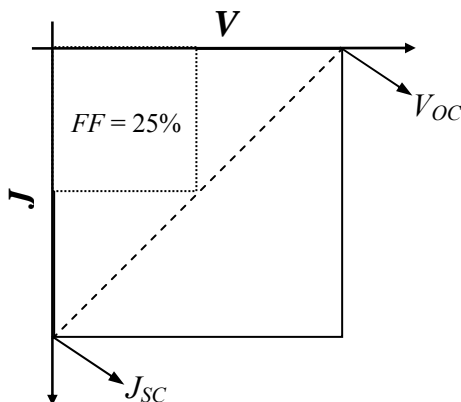


Figura 1.24 – Representação de uma curva $J \times V$ para o caso ideal (linha cheia) indicando um valor de $FF = 100\%$ e para o caso em que a célula apresenta uma relação linear entre a corrente e a tensão aplicada (linha tracejada), gerando um valor de 25% para o fator de preenchimento.

Os efeitos de resistências, recombinação de cargas e dissipação de energia, que levam a baixos valores em eficiência, podem ser discutidos através do diagrama de circuito equivalente (DCE) para um dispositivo fotovoltaico, como será visto a seguir.

Diagrama de circuito equivalente (DCE) para um dispositivo fotovoltaico

Os diagramas de circuitos equivalentes (DCE) são frequentemente utilizados para descrever o comportamento elétrico de dispositivos fotovoltaicos e permitem a visualização de efeitos que podem afetar a eficiência dos mesmos. A figura 1.25 mostra um DCE para uma célula fotovoltaica sob iluminação. Este é tipicamente utilizado para células solares inorgânicas. Embora os processos físicos específicos em semicondutores orgânicos podem ser diferentes e então levarem a outros parâmetros, os principais mecanismos de perda são os mesmos e pode-se então aplicar o mesmo circuito. Os seguintes processos estão envolvidos na análise do DCE:

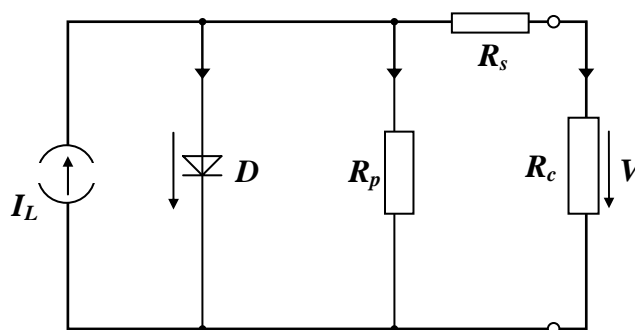


Figura 1.25 – DCE para uma célula solar. O circuito consiste dos seguintes componentes: Uma fonte de corrente I_L , a qual é gerada pela luz incidente, um diodo que responde pela dependência não-linear com a tensão, um resistor em série R_s e um resistor em paralelo R_p . A queda de tensão V sobre um resistor de carga R_c e a corrente I que o atravessa também estão mostrados na figura.

As setas indicam o sentido da corrente de buracos (positiva) seguindo os padrões em eletrônica [27].

- A corrente I_L representa o número de cargas dissociadas por intervalo de tempo imediatamente após a geração dos éxcitons, antes de qualquer tipo de recombinação.

- O resistor em paralelo R_p está associado às perdas devido à recombinação das cargas em centros de dissociação (interfaces doador – aceitador) e também ao efeito de curto-circuito no dispositivo.
- A condutividade, ou seja, a mobilidade de um portador de carga específico está relacionada ao resistor em série R_s . Por exemplo, mobilidades de buracos em um semiconductor tipo p ou mobilidade de elétrons em um material doador. A mobilidade pode ser afetada por efeitos de carga espacial e armadilhas ou outras barreiras. R_s também poderá aumentar com a distância percorrida pelas cargas, ou seja, com o aumento da espessura da camada ativa. A resistência em série é responsável pela perda de energia em forma de calor nos contatos elétricos e no interior do dispositivo, e leva ao comportamento linear das curvas $J \times V$. (observe figura 1.24).
- O diodo ideal D é responsável pela forma não-linear das curvas $J \times V$. A característica $J \times V$ do diodo, porém, somente será igual ao comportamento $J \times V$ de toda a célula (circuito) se $R_s = 0 \Omega$ e $R_p = \infty \Omega$.
- A célula é capaz de gerar uma tensão entre 0 e V_{OC} , dependendo da magnitude do resistor de carga R_c . De maneira a se obter curvas $J \times V$ em outra faixa de tensão ($V < 0$ e $V_{OC} < V$), é necessário uma fonte de tensão externa. Notamos também que a queda de tensão no resistor – a faixa entre 0 e V_{OC} – pode ser simulada pela mesma fonte de tensão. Assim, todo o circuito pode ser alimentado por uma fonte de tensão externa.

A análise deste diagrama será útil na discussão dos resultados encontrados para as células fotovoltaicas discutidas no Capítulo 3. Como visto anteriormente, dispositivos fotovoltaicos feitos com uma camada têm sua eficiência comprometida devido aos mecanismos de geração e transporte de cargas. É necessário “arrastar” os éxcitons gerados na camada polimérica até a interface polímero/metal, onde ocorre a dissociação e a contribuição para a foto-corrente, já na forma de cargas livres. Neste sentido, novas arquiteturas foram desenvolvidas na construção de células fotovoltaicas e duas delas

serão apresentadas nas sessões seguintes: estrutura “bicamada” e de “heterojunção” (o termo ‘heterojunção’ utilizado aqui refere-se ao volume da camada ativa).

Dispositivos bicamada

Uma melhora significativa no desempenho de células solares orgânicas foi desenvolvido por Tang (1986) [36]. O modelo foi baseado no conceito de interfaces doadoras (D) e aceitadoras (A) de elétrons, assemelhando-se a uma junção p-n em células solares convencionais formando um dispositivo “bicamada”. O benefício desta geometria está conectado ao uso de dois materiais orgânicos com diferença entre as eletroafinidades (LUMO). Os éxcitons que difundem nesta interface submetem-se a transferência de cargas eficientes, e esta diferença em energia é suficiente para superar a energia de ligação entre o par elétron-buraco no éxciton. Após a separação de cargas, os elétrons são transportados no material aceitador e os buracos no material doador até os seus respectivos eletrodos.

Dispositivos feitos com junções polímero/polímero são geralmente difíceis de fabricar pelo método de centrifugação (comumente utilizado em dispositivos orgânicos e descrito na sessão seguinte), pois os polímeros se dissolvem em solventes similares. A camada aceitadora de elétrons mais comumente utilizada é a molécula C_{60} [37], composta por 60 átomos de carbono e que se assemelha a uma bola de futebol. A molécula é um excelente aceitador de elétrons e pode ser sublimada sobre a camada doadora. Verificou-se que a transferência de elétrons do polímero conjugado (D) para o C_{60} (A) é um processo muito rápido e ocorre num intervalo de tempo da ordem de picossegundo [38], mais rápido do que qualquer processo de recombinação ou decaimento (o tempo de vida da luminescência é maior que 300 ps). A figura 1.26 mostra um esquema de um dispositivo bicamada e o diagrama de níveis de energia esquemático da transferência de elétrons de um polímero semiconductor para a molécula de C_{60} . A linha pontilhada indica um esquema da distribuição da intensidade luminosa dentro do dispositivo com um nodo no eletrodo metálico. A otimização das espessuras neste sistema bicamada é determinante para um bom desempenho da célula fotovoltaica tendo influência direta na magnitude da

foto-corrente. É interessante que o máximo da intensidade de luz se localize próximo à interface de dissociação dos éxcitons, assim, a eficiência de foto-conversão é maximizada. O modelo descrito em [39] indica que a espessura de C_{60} que gera um máximo em aproveitamento de luz na camada ativa é em torno de 30 nm para sistemas contendo polímeros conjugados e fulerenos.

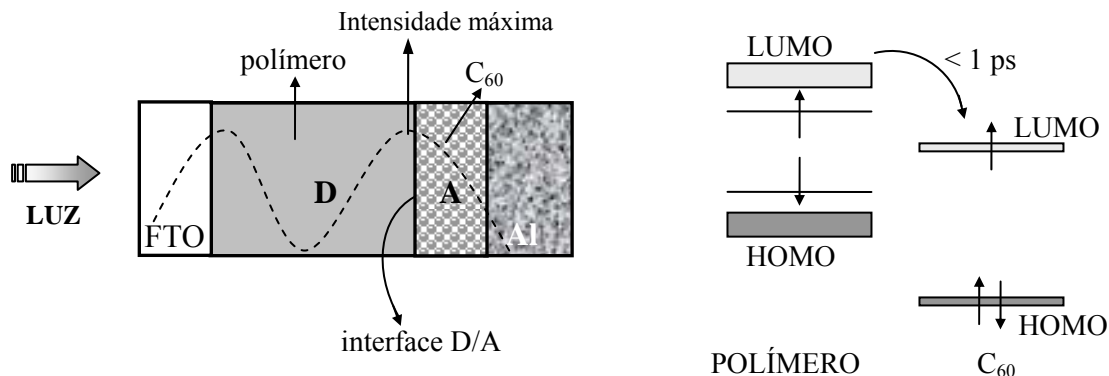


Figura 1.26 – Estrutura bicamada para um dispositivo fotovoltaico e a representação da transferência de carga do polímero (D) para o C_{60} (A) através do diagrama de energia.

Dispositivos heterojunção

Outra abordagem em respeito à melhora em eficiência dos dispositivos é a mistura de materiais com valores adequados de eletroafinidade. Desta maneira, as interfaces (D/A) onde ocorrem a dissociação dos éxcitons são distribuídas em todo o volume da camada ativa, formando a estrutura de “heterojunção”. Neste caso, a dissociação das cargas é facilitada pelo aumento interfacial de regiões p-n. Como vimos, a molécula C_{60} é um excelente aceitador de elétrons, porém não é solúvel na maioria dos solventes orgânicos. A funcionalização desta molécula permite a solubilização e dá origem a novos materiais aceptadores que podem ser misturados aos polímeros conjugados. Células solares eficientes têm sido feitas com misturas de polímeros conjugados e um derivado de C_{60} , a molécula PCBM [40–41]. A figura 1.27 mostra um esquema do corte transversal

de um dispositivo em estrutura heterojunção mostrando as interfaces D/A em todo o volume da camada ativa.

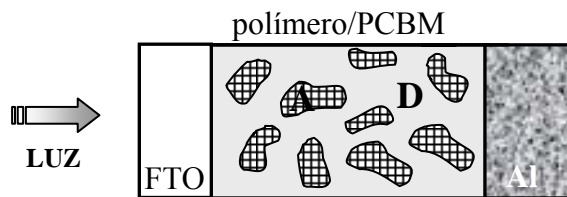


Figura 1.27 – Representação de um dispositivo com estrutura heterjunção indicando os materiais doadores (D) e aceptadores de elétrons (A).

Os resultados encontrados para as estruturas bicamada e de heterojunção são apresentados no Capítulo 3 e os materiais utilizados no desenvolvimento desta tese são apresentados na sessão seguinte.

1.4 Materiais Utilizados

Os dispositivos fotovoltaicos foram feitos em estrutura “sanduíche”, ou seja, basicamente compostos da camada ativa (monocamada, bicamada ou heterojunção) disposta entre dois eletrodos (ver figura 1.18). A tabela 1.1 mostra a relação dos materiais utilizados, contendo a nomenclatura, a estrutura química e a função que exerce no dispositivo. Em todas as estruturas o eletrodo metálico utilizado foi de alumínio evaporado a vácuo sobre a camada orgânica. O eletrodo transparente é composto por uma camada de FTO sobre uma base de vidro comum ou uma camada de FTO e outra de PEDOT:PSS. O polímero condutor PEDOT dopado com PSS apresenta uma alta condutividade para buracos e quando utilizado como filme fino tem o propósito de baixar a função trabalho do eletrodo [42], melhorando a injeção de portadores positivos no LUMO do material.

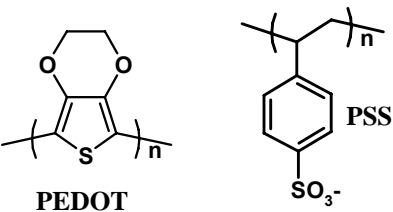
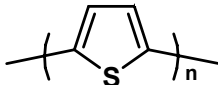
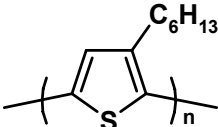
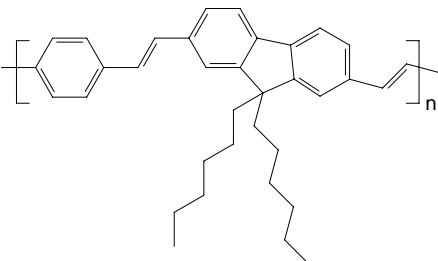
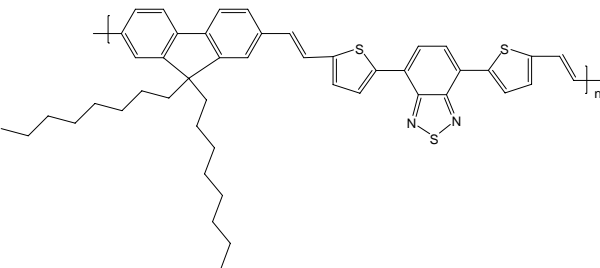
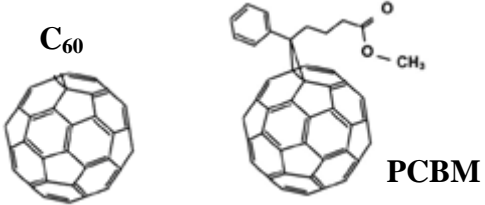
O polímero politiofeno (PT) foi eletroquimicamente sintetizado sobre os substratos de FTO e coberto por uma camada de alumínio produzindo dispositivos monocamada. Os polímeros P3HT (comercial, Aldrich), PDHFPPV e PFTBT foram

sintetizados quimicamente. O primeiro é comercializado pela Aldrich e os outros dois foram sintetizados no Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa (LaPPS) da Universidade Federal do Paraná e também são conhecidos como LaPPS16 e LaPPS37. As deposições destes materiais sobre o primeiro eletrodo ocorreram de duas maneiras: por centrifugação ou gotejamento de solução. No primeiro caso, a amostra é posicionada sobre um substrato girante e, dentre outros parâmetros, a velocidade de rotação determina a espessura do filme. No segundo caso, o filme é formado apenas pelo gotejamento da solução sobre o primeiro eletrodo. A quantidade de solução, aquecimento do substrato e taxa de evaporação do solvente são alguns fatores influentes na espessura dos filmes.

As moléculas C_{60} e PCBM foram utilizadas na construção de dispositivos bicamada e de heterojunção atuando como camadas aceitadoras de elétrons.

Nos próximos capítulos apresentaremos os resultados da caracterização do eletrodo de FTO e o estudo das camadas ativas em dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

Tabela 1.1 – Lista de materiais utilizados no desenvolvimento do trabalho desta tese.

<i>Material</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Estrutura Química</i>	<i>Função</i>
PEDOT:PSS	Poli (3,4-etileno dioxio- tiofeno) Poli(4- estireno sulfonato)	 <p>PEDOT PSS</p>	Eletrodo
PT	Politiofeno		Camada semicondutora foto-sensível
P3HT	Poli(3-hexiltiofeno)		Camada semicondutora foto-sensível
PDHFPV (LaPPS16)	Poli(9,9-di- hexilfluoreniil- vinileno-alt-1,4- fenilenovinileno)		Camada semicondutora foto-sensível
PFTBT (LaPPS37)	Poli(9,9'-dioctil-2,7- fluoreniilvinileno- co-5,5'- (benzo[1,2,5]tiadiazol- 4,7-diil)ditiofeno)		Camada semicondutora foto-sensível
C₆₀ e PCBM		 <p>C₆₀ PCBM</p>	Moléculas aceitadoras de elétrons

Referências

-
- [1] C. K. Chiang, C. R. Finche, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Lois, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **39**(1977) 1098.
- [2] K. A. J. Epstein, in *Handbook of Conducting polymers*, edited by T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds (Marcel Dekker, New York, 1998).
- [3] <http://fisica.ufpr.br/grimm/aposmeteo/cap2/cap2-7.html>
- [4] O. Hagemann, M. Bjerring, N. Chr. Nielsen, F. C. Krebs, *Sol. Energ. Mat. & Sol. Cells* **92** (2008) 1327.
- [5] T. Ameri, G. Dennler, C. Waldauf, Patrick Denk, K. Forberich, M. C. Scharber, C. J. Brabec, Kurt Hingerl, *J. of Appl. Phys.* **103** (2008) 084506.
- [6] V. Andersson, K. Tvingstedt, O. Inganäs, *J. of Appl. Phys.* **103** (2008) 094520
- [7] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 6^a Ed. (Oxford University Press, Oxford, 1999).
- [8] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, *Adv. Mat.* **11** (1999) 605.
- [9] S. Roth, “One-dimensional metals: Physics and Materials Science”, VCH (1995).
- [10] J. A. E. H. e. a. Haare, *Chem. Eur. J.* **4** (1998) 1509.
- [11] N. F. Mott, *Trans. Faraday Soc.* **34** (1938) 500.
- [12] G. H. Wannier, *Phys. Rev.* **52** (1937) 191.
- [13] C. H. Lee, G. Yu, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 15543.
- [14] P. K. Nayak, N. Periasamy, *Org. Electronics* **10** (2009) 1396.
- [15] J. Frenkel, *Phys. Rev* **38** (1931) 309.
- [16] R. Peierls, *Ann. Phys.* **13** (1932) 905.
- [17] N. C. Greenham, R. H. Friend, *Sol. State Phys.* **49** (1995) 1.
- [18] J. D. Wright, “Molecular Crystals”, Cambridge University Press, New York (1987).
- [19] I. D. W. Samuel, B. Crystall, G. Rumbles, P. L. Burn, A. B. Holmes, R. H. Friend, *Synth. Met.* **54** (1993) 281.
- [20] J. L. Bredás, J. Cornil, A. J. Heeger, *Adv. Mat.* **8** (1996) 447.

- [21] O. Madelung, “Introduction to Solid-State Theory”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York (1978).
- [22] N. F. Mott, “Metal – insulator transitions”, 2^a ed., Taylor & Francis (1990).
- [23] S. Roth, “One-Dimensional Metals”, VCH Weinheim (1995).
- [24] S. M. Sze, “Physics of Semiconductor Devices”, 2^a ed., John Wiley & Sons, Singapura (1981).
- [25] Lucimara. S. Roman, “Organic Photodiodes”, tese de doutorado, Linköping (2000).
- [26] G. G. Malliaras, J. C. Scott, *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 7426.
- [27] Klaus Petritsch, “Organic Solar Cell Architectures”, tese de doutorado, Cambridge and Graz (2000).
- [28] K. C. Kao, W. Hwang, “Electrical Transports in Solids – with Particular Reference to Organic Semiconductors”, Pergamon Press, Oxford (1981).
- [29] G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, J. C. Scott, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 1583.
- [30] M. C. Scharber, D. Wuhlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. L. Brabec, *Adv. Mat* **18** (2006) 789.
- [31] M. G. Harrison, J. Grüner, G. C. W. Spencer, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 7831.
- [32] N. Karl, A. Bauer, J. Holzäpfel, J. Marktanner, M. Möbus, F. Stölzle, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **252** (1994) 243.
- [33] K. Petrisch, R. H. Friend, *Synth. Met.* **102** (1999) 976.
- [34] P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 3693.
- [35] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, *Progress in Photovoltaics* **16** (2008) 61.
- [36] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 183.
- [37] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **318** (1985) 162.
- [38] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wuld, *Science* **258** (1992) 1474.

-
- [39] L. L. A. Pettersson, L. S. Roman, O. Inganäs, *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 487.
- [40] S. Alem, R. de Bettignies, J. M. Nunzi, M. Cariou, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 2178.
- [41] J. A. Renz, T. Keller, M. Schneider, S. Shokhovets, K. D. Jandt, G. Gobsch, H. Hoppe, *Sol. Energ. Mat. & Sol. Cells* **93** (2009) 508.
- [42] L. S. Roman, M. Berggren, O. Inganäs. *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 3557.

Capítulo 2

Óxido de Estanho Puro – SnO_2 e Dopado com Flúor – $\text{SnO}_2:\text{F}$

Os óxidos metálicos são excelentes candidatos na produção de camadas transparentes e condutoras. A união destas características faz com que estes materiais estejam presentes em tecnologias de dispositivos opto-eletrônicos. Neste Capítulo, apresentaremos a caracterização óptica e elétrica do composto SnO_2 , os efeitos da dopagem com flúor e a comparação de resultados teóricos da estrutura com filmes finos caracterizados experimentalmente.

2.1 Propriedades gerais do SnO_2

Estrutura cristalina

O óxido SnO_2 possui uma estrutura tetragonal (cassiterita) a qual corresponde ao grupo $D_{4h}^{14}(\text{P4}_2/\text{mm})$ [1,2], onde a célula unitária contém seis átomos – dois de estanho e quatro de oxigênio – como mostrado na figura 2.1. Cada átomo de estanho (cátion) é encontrado no centro de seis átomos de oxigênio (ânions) localizados aproximadamente nos vértices de um octaedro, e cada átomo de oxigênio é cercado por três átomos de estanho localizados aproximadamente nos vértices de um triângulo equilátero. Os átomos nesta célula unitária estão localizados nas seguintes posições:

$$\text{Sn: } (0\ 0\ 0); \left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$$

$$\text{O: } \pm (u\ u\ 0); \pm \left(u + \frac{1}{2}\ \frac{1}{2} - u\ \frac{1}{2}\right)$$

Os parâmetros de rede são $a = b = 4.737\text{\AA}$ e $c = 3.186\text{\AA}$ e o parâmetro interno $u = 0.307$ [2]. O raio iônico para o O^{2-} e para o Sn^{4+} são $1,40$ e $0,71\text{\AA}$, respectivamente [3].

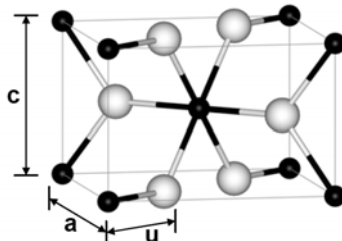


Figura 2.1 Célula unitária de uma estrutura cristalina de SnO_2 . As esferas maiores indicam átomos de oxigênio e as esferas menores indicam átomos de estanho.

Se o SnO_2 fosse um composto perfeitamente estequiométrico, isto é, não apresentando defeitos no cristal (as proporções molares são números inteiros), seria, por natureza, um composto isolante. Porém, na prática este material nunca é apresentado na forma de um cristal perfeito, contendo sempre deficiências de ânions. Isto é devido à falta de alguns átomos de oxigênio (vacâncias) na estrutura. A figura 2.2 mostra um esquema de um composto não-estequiométrico, onde simboliza vacâncias de átomos na rede, assim como alguns exemplos de átomos substitucionais e intersticiais que também levam à uma estrutura não-estequiométrica.

No caso de vacâncias de oxigênio, cada sítio promove dois elétrons livres disponíveis ao processo de condução, tornando assim o SnO_2 um composto condutor. Deste modo, a condução elétrica em óxidos de estanho resulta da existência de defeitos no cristal, os quais podem atuar como doadores ou aceitadores. Estes geralmente são gerados pelas vacâncias de oxigênio, átomos de estanho intersticiais ou outras impurezas intencionalmente adicionadas.

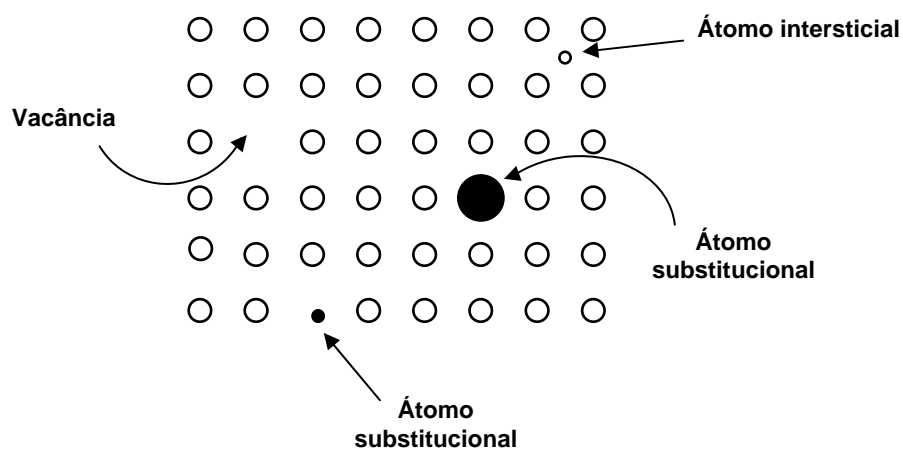


Figura 2.2 Representação esquemática de um material não-estequiométrico mostrando defeitos cristalográficos. Estes defeitos podem atuar como centros doadores ou aceitadores.

Um outro método de tornar o óxido de estanho condutor é a dopagem química. A substituição de um cátion de maior valência por uma impureza aumenta a condutividade tipo *n*, enquanto que a substituição de um cátion de menor valência produz um buraco, o qual atua como armadilha em semicondutores tipo *n* diminuindo a condutividade. Efeitos similares podem ocorrer se os sítios de ânions forem dopados com impurezas de valências maiores ou menores. Os elementos F, Cl, Sb, Br, Ni, e Cu são utilizados como dopantes do SnO₂. O antimônio Sb ($5s^2 5p^3$) e o flúor F ($2s^2 2p^5$) são os mais estudados e aplicados em dispositivos levando a uma condutividade tipo *n* quando estes substituem átomos de Sn ($5s^2 5p^2$) e O ($2s^2 2p^4$), respectivamente. Assim, ambos Sb em sítios Sn e F em sítios O atuam como centros de doadores fornecendo um elétron extra à rede. A similaridade no tamanho dos raios destes doadores faz com que este tipo de dopagem seja mais favorável, mantendo a configuração do material sem distorções consideráveis da rede cristalina. Se nós considerarmos a substituição de um átomo de estanho por um átomo de flúor, isto implicaria num doador tri-valente (3 elétrons extras) levando a uma energia de formação muito alta, fator menos provável de ocorrer. Uma atenção deve ser dada ao fato de que átomos de flúor também podem ocupar posições intersticiais no cristal de SnO₂. O átomo de flúor é relativamente pequeno por não apresentar estados *p* de caroço podendo ocupar posições intersticiais em $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [4] sem maiores

distorções na rede. Contudo, neste caso, o átomo halogênio F irá atuar como centro aceitador no cristal e, se o material for altamente dopado, a condutividade pode ser diminuída por centros compensadores deste aceitador [5,6].

Estrutura eletrônica

Um cristal contém N núcleos ($\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) e n elétrons, e todas estas partículas carregadas interagem umas com as outras. Estas interações são descritas pelo Hamiltoniano para o problema de muitos corpos:

$$\hat{H}_{tot} = -\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,\alpha}^{n,N} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} - \sum_\alpha^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^{N,N} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (2.1)$$

Aqui, m_0 (M_α) é a massa do elétron (núcleo), \mathbf{r}_i (\mathbf{R}_α) é a posição do elétron (núcleo), \hbar é a constante de Planck, e a carga elementar do elétron e Z o número atômico do elemento envolvido. O primeiro termo descreve a energia cinética dos elétrons e o segundo termo descreve a energia potencial devido à interação elétron-elétron. O terceiro termo é o potencial elétron-núcleo, o quarto termo é a energia cinética dos núcleos e o último termo descreve a energia potencial devido à interação núcleo-núcleo. A resolução da equação de Schrödinger $\hat{H}_{tot} \Psi = E_{tot} \Psi$ nos fornece as funções de onda Ψ de muitos corpos e a energia total E_{tot} . Na prática, esta equação de muitos corpos deve ser aproximada. Primeiramente a Hamiltoniana é dividida em duas partes, separando a parte positiva (núcleos) e a negativa (elétrons) $\hat{H} = \hat{H}_p + \hat{H}_e$ como:

$$\hat{H}_p = -\sum_\alpha^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^{N,N} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (2.2)$$

$$\hat{H}_e = -\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,\alpha}^{n,N} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|}$$

e as duas Hamiltonianas são resolvidas separadamente. Esta é uma aproximação razoável desde que as velocidades dos elétrons sejam consideradas muito maiores que as velocidades dos núcleos. A Hamiltoniana \hat{H}_e gera as funções de onda eletrônicas Ψ_e mais a energia total eletrônica E_e de todos os elétrons: $\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e$. Porém, esta equação também deve ser simplificada. Geralmente, assume-se que os elétrons não interagem entre si e estão sob presença de um potencial efetivo $V_{eff}(\mathbf{r})$:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right\} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.3)$$

onde o elétron possui a função de onda $\psi_{\mathbf{k}}$ e sua energia correspondente $E_{\mathbf{k}}$.

O problema agora está em encontrar uma boa aproximação para V_{eff} que inclui e descreve as interações de todos os elétrons. Como este potencial depende das funções eletrônicas, este deve ser determinado estritamente para cada cristal. Uma vez que uma boa aproximação tenha sido gerada, a energia de cada elétron pode ser calculada separadamente. As energias dos elétrons são geralmente apresentadas como função do momento do cristal \mathbf{k} . Esta representação é a então chamada estrutura de banda eletrônica do cristal. A figura 2.3 mostra a primeira zona de Brillouin para o SnO₂ (a) e sua respectiva estrutura de banda eletrônica nas direções $\text{M} \rightarrow \Gamma$ e $\Gamma \rightarrow \text{Z}$ no espaço \mathbf{k} (b). Neste trabalho, utilizou-se a Teoria do Funcional Densidade (DFT¹) dentro do programa VASP para resolver a equação (2.3). Empregou-se o método do projetor de ondas

¹ DFT: Density Functional Theory

aumentadas (PAW²) [7] dentro da aproximação local da densidade (LDA³) e com uma correção de potencial de auto-interação (SIC⁴) dentro aproximação LDA+U^{SIC}.

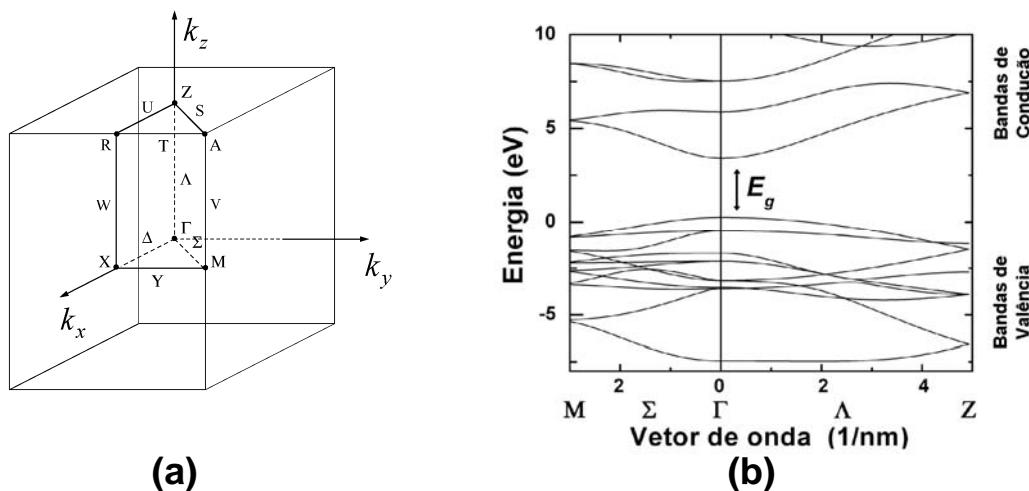


Figura 2.3 –Primeira zona de Brillouin para o cristal SnO₂ (a). Estrutura de banda eletrônica nas direções M→ Γ e Γ →Z (b).

Os parâmetros de rede do SnO₂ foram calculados através do programa VASP pela minimização da energia total do cristal. O processo consiste em calcular a Hamiltoniana descrita na equação 2.3 e determinar a energia mínima para o sistema nas seguintes condições: mantém-se os parâmetros a e c fixos e calcula-se o volume da célula unitária; mantendo o valor de u fixo, calcula-se a razão c/a , e finalmente com a e c fixos, calcula-se o valor do parâmetro interno u .

² PAW: Projector Augmented Wave

³ LDA: Local Density Approximation

⁴ SIC: Self Interaction Correction

A figura 2.4 mostra os resultados encontrados para volume constante da célula unitária, a razão c/a e o parâmetro interno u . Os símbolos indicam o número de pontos gerados no cálculo e a linha é apenas um guia visual indicando um valor que minimiza a energia do sistema. Os valores mínimos encontrados ($a = 4.715 \text{ \AA}$, $c = 3.171 \text{ \AA}$ e $u = 0.305$) concordam bem com os dados experimentais da referência [2] ($a = 4.737 \text{ \AA}$, $c = 3.186 \text{ \AA}$ e $u = 0.307$).

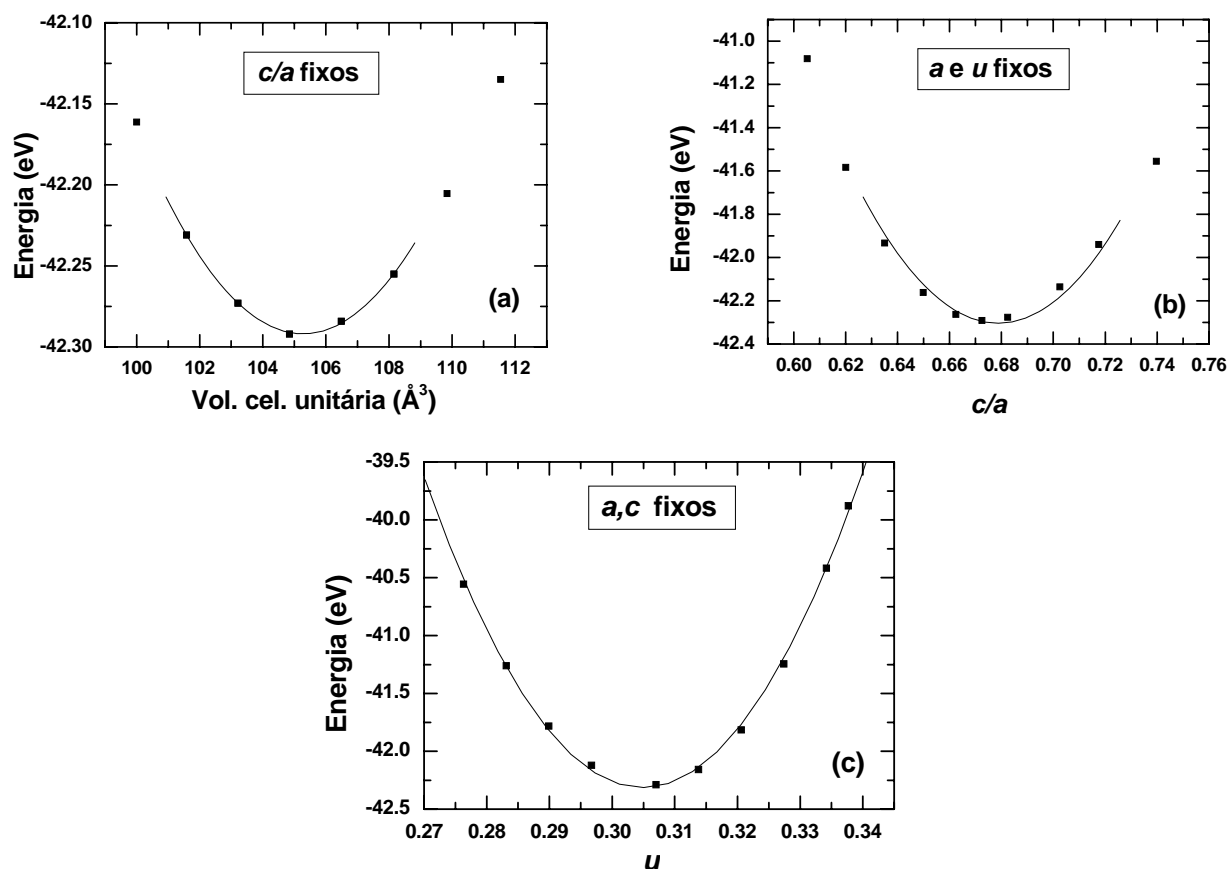


Figura 2.4 – Otimização dos parâmetros de rede do SnO₂. Volume (a), razão c/a (b) e parâmetro interno u (c).

Propriedades ópticas

Em sólidos cristalinos, a função dielétrica complexa $\varepsilon(\hbar\omega) = \varepsilon_1(\hbar\omega) + i\varepsilon_2(\hbar\omega)$ está diretamente conectada à estrutura de banda. A probabilidade de absorção de um fóton pelo material é diretamente relacionada à parte imaginária $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ desta função. A parte imaginária é obtida da estrutura eletrônica através das densidades de estado da matriz de momentum dos elementos \mathbf{p} (no limite para comprimentos de onda longos, isto é, $\mathbf{q} \rightarrow 0$, uma boa aproximação para transições assistidas por fótons):

$$\begin{aligned} \varepsilon_2^{ij}(\mathbf{q}, \hbar\omega) = \varepsilon_2^{ij}(\hbar\omega) &= \frac{\hbar 4\pi^2 e^2}{\Omega m^2 \omega^2} \sum_{\mathbf{k}n'} \langle \mathbf{k}n | p_i | \mathbf{k}n' \rangle \langle \mathbf{k}n' | p_j | \mathbf{k}n \rangle \\ &\times f_{\mathbf{k}n} (1 - f_{\mathbf{k}n'}) \delta(E_{\mathbf{k}n'} - E_{\mathbf{k}n} - \hbar\omega). \end{aligned} \quad (2.4)$$

Aqui, $f_{\mathbf{k}n}$ é a distribuição de Fermi, e é a carga do elétron, m a sua massa, Ω é o volume da célula unitária, e $|\mathbf{k}n\rangle$ é a função de onda do cristal correspondendo ao n -ésimo autovalor $E_{\mathbf{k}n}$ com vetor de onda \mathbf{k} . A parte real da função dielétrica $\varepsilon_1(\hbar\omega)$ é obtida da transformada de Kramers-Kronig:

$$\varepsilon_1(\hbar\omega) = 1 + \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \varepsilon_2(\hbar\omega') \left(\frac{1}{\omega' - \omega} + \frac{1}{\omega' + \omega} \right). \quad (2.5)$$

Através da função dielétrica, várias propriedades ópticas podem ser determinadas. Por exemplo, o coeficiente de absorção óptica:

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{2|\varepsilon(\hbar\omega)| - 2\varepsilon_1(\hbar\omega)}, \quad (2.6)$$

e o índice complexo de refração:

$$\tilde{n}(\hbar\omega) = n(\hbar\omega) + i\kappa(\hbar\omega), \quad (2.7)$$

onde

$$n(\hbar\omega) = \sqrt{\frac{|\mathcal{E}(\hbar\omega)| + \varepsilon_1(\hbar\omega)}{2}} \quad \text{e} \quad \kappa(\hbar\omega) = \sqrt{\frac{|\mathcal{E}(\hbar\omega)| - \varepsilon_1(\hbar\omega)}{2}}, \text{ levando às relações:}$$

$$\varepsilon(\hbar\omega) = (n(\hbar\omega) + i\kappa(\hbar\omega))^2 \quad \text{e} \quad \alpha(\hbar\omega) = \frac{2\omega}{c} \kappa(\hbar\omega) \quad (2.8)$$

A figura 2.5 mostra os cálculos para o comportamento das partes real e imaginária da função dielétrica e o índice de refração para o SnO₂ considerando os parâmetros de rede experimentais. Para este caso, uma matriz 16×16 de elementos **k** foi utilizada. O coeficiente de absorção $\alpha(\hbar\omega)$ está representado na figura 2.6.

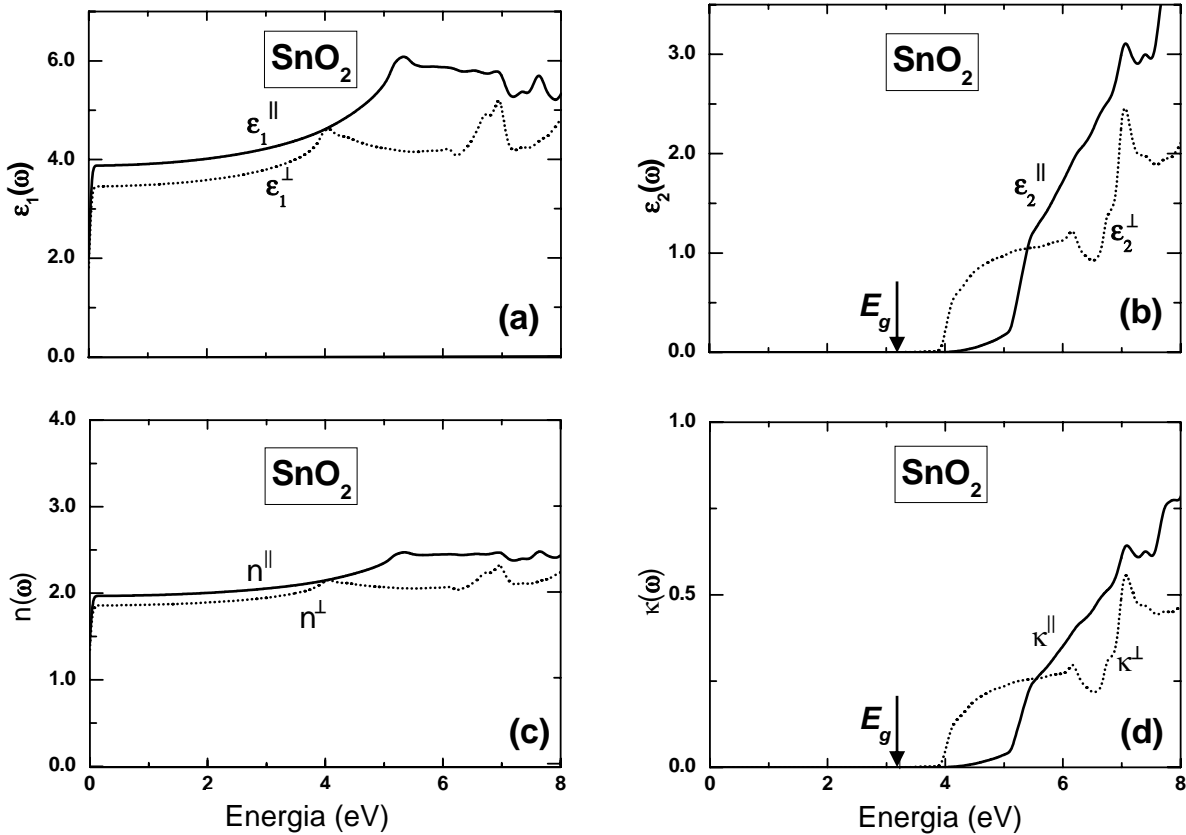


Figura 2.5 – Função dielétrica calculada, partes real (a) e imaginária (b). Índice de refração calculado, partes real (c) e imaginária (d) para o SnO₂. As linhas cheias e pontilhadas indicam as componentes paralelas (||) e perpendiculares (⊥) ao eixo *c* do cristal, respectivamente.

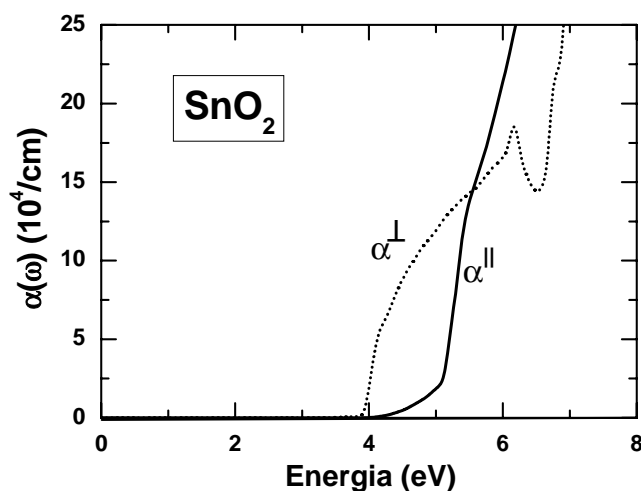


Figure 2.6 – Coeficiente de absorção calculado para o SnO_2 . Linhas cheia e pontilhada indicam componentes paralela e perpendicular ao eixo c do cristal, respectivamente.

Como visto anteriormente, o SnO_2 pode ser dopado com flúor. Resultados similares a estes encontrados para o óxido de estanho apresentam alterações na função dielétrica e, conseqüentemente, na absorção óptica devido aos elétrons de condução. Para o cálculo das propriedades ópticas do óxido dopado com flúor, utilizou-se os parâmetros de rede encontrados para o SnO_2 e uma matriz maior, contendo 216 átomos, para que fosse possível adicionar uma densidade de carga comparável ao nível de dopagem encontrado neste tipo de material. Os cálculos encontram-se no Apêndice 1 e podem ser comparados às características do SnO_2 .

A seguir apresentaremos os resultados teóricos e experimentais na comparação de cálculos DFT e filmes finos de óxido de estanho e óxido de estanho dopado com flúor, em concentrações baixa, moderada e alta de dopagem.

2.2 Propriedades de filme fino

Técnica de deposição: pirólise de spray

A técnica utilizada para a produção de filmes condutores e transparentes de óxido de estanho (TO) e óxido de estanho dopado com flúor (FTO) é baseada na pirólise de um composto metálico quando este é depositado, através de uma solução, sobre um substrato previamente aquecido. Esta técnica é conhecida como pirólise de *spray* e é um dos métodos de deposição mais simples e barato, permitindo a produção de filmes em superfícies grandes para aplicações industriais [1]. De maneira geral, o método depende da hidrólise de um cloreto metálico na superfície do substrato aquecido de acordo com a reação:



onde M é um metal precursor como Sn, In, Zn, etc, para filmes de óxidos. No caso do TO, M é Sn. A solução base pode conter cloreto estanoso, brometo estanoso, tetrabutyl de estanho, cloreto diacetil de estanho ou cloreto de estanho di-amônio, dissolvidos em alcoois como etanol, metanol ou propanol, os quais possuem alta volatilidade e baixa tensão superficial. No caso da dopagem do TO com flúor para a produção de FTO, HF, NH₄F ou ácido fluoracético é adicionado à solução precursora que contém estanho. Os gases que carregam a solução precursora geralmente são O₂, N₂, argônio e ar. Em geral, os filmes que crescem a uma temperatura inferior a 300°C são amorfos, enquanto aqueles que são formados a temperaturas maiores são policristalinos. Muitos fatores estão envolvidos na qualidade dos filmes, como, por exemplo, natureza e temperatura do substrato, composição da solução, a taxa de fluxo do gás e da solução, tempo de deposição, etc. Esta técnica de pirólise de spray permite o crescimento de filmes em substratos resistentes a temperaturas elevadas (300 – 500°C) como silício, quartzo, vidro boro-silicato, vidro comum, etc.

Resistência de filme

A técnica utilizada para medir a condutividade em óxidos condutores é baseada no fenômeno de transporte de cargas em filmes finos. O transporte é dado pelo movimento dos portadores de carga sob ação de campos externos. Na ausência de um campo elétrico externo, o gás de elétrons em um semiconductor está em estado de equilíbrio, o qual é estabelecido pelo resultado da interação entre os elétrons e os defeitos da rede cristalina. Estes defeitos incluem imperfeições da rede, vibrações térmicas (fônons) e átomos de impureza.

Se um campo elétrico E é aplicado ao material, uma corrente elétrica irá aparecer com uma densidade dada por:

$$J = \sigma \cdot E \quad (2.11)$$

onde σ é a condutividade elétrica do material. O inverso da condutividade elétrica é a resistividade elétrica ρ . Por exemplo, em uma amostra retangular (figura 2.7), a resistência R é dada por:

$$R = \rho \frac{l}{b \cdot d} \quad (2.12)$$

onde l é o comprimento, b é a largura e d é a espessura da amostra. Se $l = b$, a equação (2.12) torna-se:

$$R = \frac{\rho}{d} = R_s. \quad (2.13)$$

A quantidade R_s é conhecida como resistência de filme (*sheet resistance*) de uma área quadrada do filme e não depende do tamanho desta área. A resistência de filme é dada por Ω/\square (ohms por quadrado).

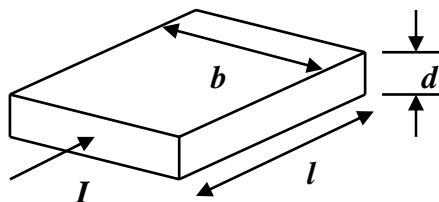


Figura 2.7 – Amostra retangular esquemática com comprimento l , largura b e espessura d . I é a corrente elétrica que flui através da área $b \cdot d$ quando um campo elétrico E é aplicado na amostra.

O método mais comum utilizado para medir a resistência de filme é a “técnica de quatro pontas”. Quatro contatos metálicos são posicionados em paralelo (figura 2.8), de modo que a tensão medida entre os contatos internos é tomada a uma distância L , igual à largura da amostra, permitindo que a resistência seja definida como:

$$R(\Omega / \square) = \frac{V_{2,3}}{I_{1,4}} \quad (2.14)$$

Se a corrente aplicada entre os pontos 1 e 4 é conhecida, a resistência de filme é obtida pela expressão acima medindo-se a tensão entre os pontos 2 e 3.

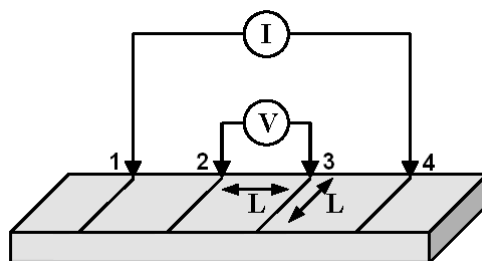


Figura 2.8 – Esquema da técnica de quatro pontas utilizada para medir resistência de filmes finos.

2.3 Óxido de estanho dopado com flúor – $\text{SnO}_2\text{:F}$

Influência do dopante F nas propriedades ópticas, elétricas e estruturais do SnO_2

Neste estudo, um conjunto de doze amostras de FTO foi analisado, com três diferentes tipos de dopagem: não dopadas (TO), moderadamente dopadas (FTO) e altamente dopadas (hFTO). As amostras exibem boa transparência na região do espectro visível, assim como valores apropriados de condutividade para aplicação como eletrodos em células solares [8,9,10,11]. Enquanto os filmes TO e hFTO apresentam resistividades alta e comparáveis, a resistividade dos filmes FTO é muito mais baixa. Através de medidas de efeito Hall, e fluorescência de raios-X, nós discutimos o fato de a concentração de portadores de carga não aumentar com a concentração de flúor de FTO para hFTO como o resultado da existência de átomos intersticiais de F atuando como centros aceitadores e compensadores de carga. Além disso, a medida do coeficiente de absorção mostra um pico de absorção em baixas energias, indicando estados de defeitos dentro da banda proibida. Todavia, os cálculos teóricos baseados na teoria do funcional de densidade (DFT) revelam que amostras dopadas apresentam absorção abaixo da energia de banda proibida, a qual está relacionada com a hibridização dos estados doadores dos átomos de flúor com a banda de condução primária (sem átomos dopantes) em combinação com um preenchimento da banda de condução mais baixa devido aos portadores livres.

Procedimentos experimentais

As amostras foram preparadas pela técnica de deposição de pirólise de *spray*, sobre substratos de vidro comum (espessura 1,0 mm e com índice de refração de $n = 1,5$). Os filmes foram produzidos a 400 °C e receberam tratamento térmico em 450 °C durante dez minutos. A quantidade de NH_4F na solução precursora de $\text{SnCl}_2(2\text{H}_2\text{O})$ determina o

nível de dopagem. A concentração dos dopantes foi medida por fluorescência de raios-X em um espectrofotômetro Shimadzu XRF-1800. A resistência de cada filme (R_S) foi determinada pela técnica de quarto pontas (descrita na seção 2.2), onde a resistividade elétrica (ρ) foi obtida pela relação $\rho = R_S d_f$, onde d_f é a espessura do filme, medida por um perfilômetro. A morfologia da superfície dos filmes foi analisada por microscopia de força atômica (AFM) em um microscópio Shimadzu SPM 9500J3, com varreduras nos modos contato e dinâmico. Análises estruturais foram obtidas por difratogramas de raios-X em um equipamento Shimadzu XRD-6000 com radiação Cu K $_{\alpha}$ ($\lambda = 1,5418$ Å) com tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. As medidas de transmissão (T) e reflexão (R) foram adquiridas em um aparato calibrado que consiste de uma lâmpada halógena, a qual é usada como fonte de luz visível. O feixe de luz é difratado por uma rede plana de difração conectada a um motor de passo. O coeficiente de absorção $\alpha(\omega) \equiv \alpha_f$ dos filmes de TO, FTO e hFTO foram determinados através das expressões de transmissão e reflexão do sistema ar/filme/substrato, considerando reflexões múltiplas entre as interfaces internas conforme descrito no Apêndice 2. Os portadores de carga foram determinados por medidas de efeito Hall, onde as amostras são posicionadas dentro de um eletroímã produzindo um campo magnético uniforme até 0,8 T. Devido à tensão Hall ser muito fraca, a corrente na amostra (~ 40 mA) foi modulada e a tensão Hall processada por um amplificador *lock-in*. O campo magnético foi medido por um sensor padrão, com uma sensibilidade em torno de 5 μ V. A análise teórica da absorção em amostras dopadas foi feita através dos cálculos DFT, similares aos da referência [12] para amostras não dopadas de TO, mas neste caso, utilizando o método PAW [13] e uma super célula 3 \times 3 \times 4 (216 átomos).

Resultados e discussões

As características das amostras com diferentes níveis de dopagem estão resumidas na tabela 2.1, indicando o número de amostras N , resistências de filme R_S , espessuras d_f , rugosidades RMS , resistividades ρ , concentração de portadores de carga n_c , concentração de átomos de F n_f e a respectiva percentagem $\%F$ e as energias de banda proibida E_g . As morfologias de superfície obtidas por AFM estão representadas na figura 2.9. Nota-se uma pequena mudança na suavidade da superfície e tamanho de grão para hFTO (figura 2.9c) comparada com TO (figura 2.9a) e FTO (figura 2.9b). Esta observação pode estar relacionada à quantidade de flúor adicionada à solução precursora a fim de se obter os filmes altamente dopados hFTO. O aumento de flúor provoca uma redução na densidade dos cristalitos formados nos filmes levando a uma estrutura mais homogênea [14]. Os filmes possuem espessuras de $d_f = 480, 510$ e 500 nm, e resistência de filme média de $R_S = 66, 12$ e $51 \Omega/\square$ para TO, FTO e hFTO, respectivamente. Para comparação, a figura 2.9d mostra um filme de FTO sobre um substrato de vidro boro-silicato, com resistência de $12 \Omega/\square$. Os valores de rugosidade RMS^5 em áreas de $5 \mu m \times 5 \mu m$ (tabela 2.1), definidos pela média de picos e vales da superfície corresponde a 6% da espessura dos filmes. Nota-se um pequeno aumento da rugosidade com o aumento da espessura, resultado previamente descrito por Macedo e colaboradores em [8]. A rugosidade observada em amostras depositadas sobre substratos de boro-silicato, em torno de 17,7 nm, é menor do que em filmes depositados sobre vidro comum e a formação de grão é mais homogênea. A transmissão e reflexão para os filmes de FTO sobre boro-silicato são comparáveis às obtidas para os filmes sobre vidro, porém, futuras investigações sobre o impacto da rugosidade na absorção e na condutividade são necessárias, e aqui são apresentados os resultados apenas para amostras depositadas em substratos de vidro comum.

⁵ RMS, do inglês, root mean square

Tabela 2.1 – Características das amostras de filmes de óxido de estanho depositadas por pirólise de *spray*: não dopadas (TO), dopadas (FTO) e altamente dopadas hFTO, mostrando o número de amostras (N), resistência de filme (R_S), espessura (d_f), rugosidade (RMS), resistividade (ρ), concentração de portadores de carga (n_c), concentração de flúor (n_F) e a percentagem correspondente relativa ao SnO₂ (%F). A energia de banda proibida à temperatura ambiente (E_g) para o FTO e hFTO são estimadas das referências [15,16]. Os valores estão apresentados como médias aritméticas mais os desvios padrão para cada nível de dopagem, ou valores absolutos para uma amostra específica.

<i>Amostra</i>	N	$R_S(\Omega/\square)$	$d_f(nm)$	$RMS(nm)$	$\rho(10^{-4}\Omega.cm)$	$n_c(10^{20}/cm^3)$
TO	4	66 ± 19	480 ± 50	20,15	32 ± 12	-
FTO	3	12 ± 1	510 ± 70	31,09	6 ± 1	$5,7 \pm 0,6$
hFTO	5	51 ± 12	500 ± 40	22,56	25 ± 8	$6,2 \pm 2,1$

<i>amostra</i>	$n_f(10^{20}/cm^3)$	%F	$E_g(eV)$
TO	-	0	3,2
FTO	5,6	0,7	2,2
hFTO	10,4	1,3	2,2

Os resultados de difração de raios-X (XRD) estão representados na figura 2.10. Comparando-se os difratogramas com os padrões observados na tabela JCPDS (*Joint Committee for Power Diffraction Standards*), nós podemos deduzir que os filmes de TO (figura 2.10a) possuem estrutura tetragonal SnO₂ (cassiterita) correspondendo ao grupo espacial D_{4h}^{14} (P4₂/mm) [2]. Os resultados XRD para o TO mostram sete picos em 2θ iguais a 26,5°, 33,5°, 38,1°, 51,4°, 54,7°, 61,7° e 66,2° os quais correspondem aos planos (1 1 0), (1 0 1), (2 0 0), (2 1 1), (2 2 0), (3 1 0) e (3 0 1) respectivamente. Pela figura 2.10a pode-se notar que a intensidade de difração do plano (1 1 0) é dominante comparada às intensidades dos outros planos cristalográficos.

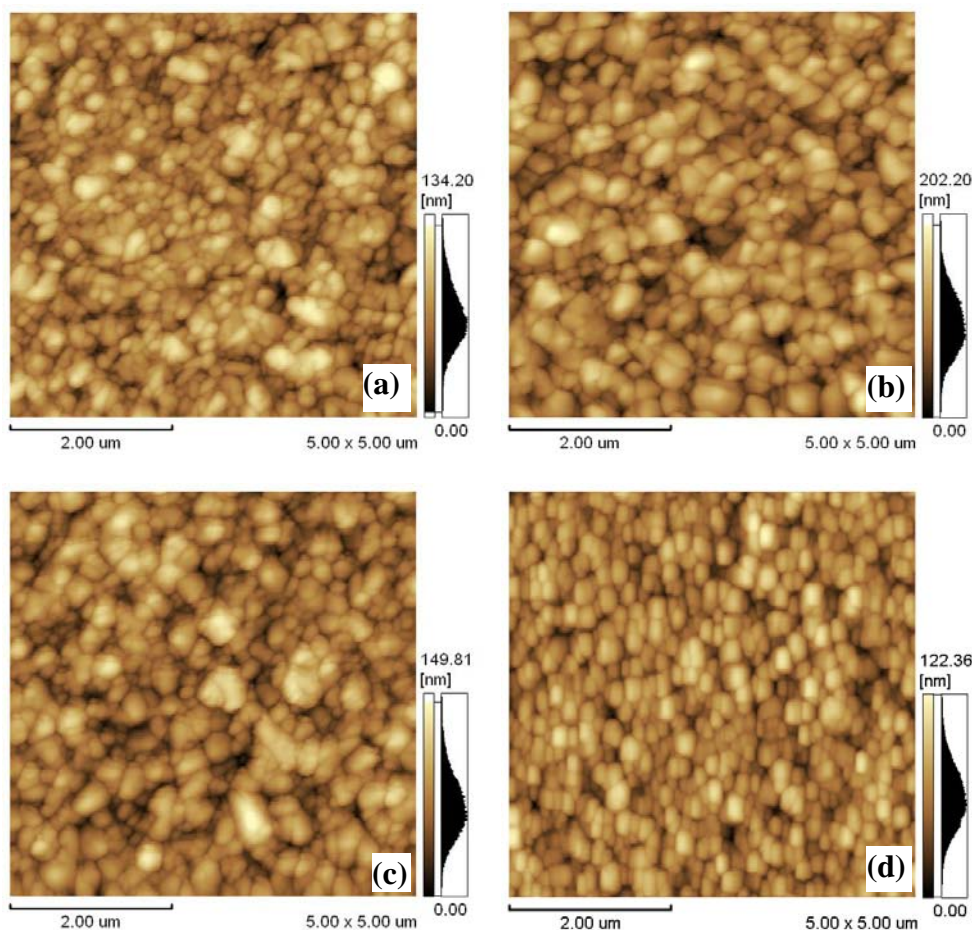


Figura 2.9 – Morfologias obtidas por AFM para (a) TO, (b) FTO e (c) hFTO sobre substratos de vidro. Para comparação, nós também mostramos em (d) um filme de FTO sobre substrato de boro-silicato apresentando rugosidade menor ($d_f = 430$ nm e $RMS \approx 18$ nm); este filme mostra transmissão e reflexão similares às do filme de FTO sobre vidro comum ($d_f = 510$ nm e $RMS \approx 23$ nm).

Os resultados de XRD para os filmes de FTO e hFTO estão representados nas figuras 2.10b e 2.10c respectivamente. Nestes casos, a intensidade de difração do plano (2 0 0) é, agora, dominante. Uma das explicações para este padrão de difração de raio-X nas amostras dopadas, seria a dispersão de cristalitos na superfície dos filmes, como discutido por Acosta e colaboradores em [14]: em baixos níveis de dopagem, os átomos de flúor contribuem para diminuir a formação de cristalitos dispersos sobre a superfície do filme, levando então a uma estrutura mais “lisa”. Considerando este nível de dopagem

e analisando as observações dos difratogramas de raios-X , é difícil detectar mudanças estruturais causadas pela incorporação de flúor nos filmes.

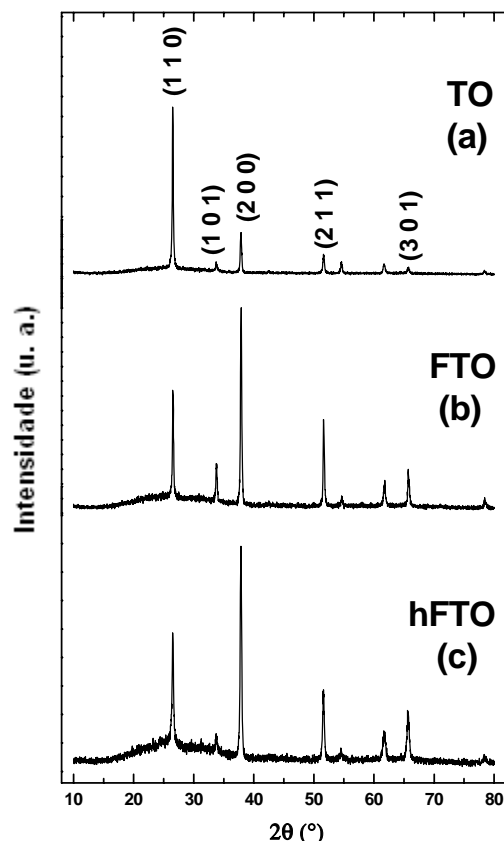


Figura 2.10 – Padrões de difração de raio-X para o TO (a), FTO (b) e hFTO (c). A diminuição dos picos em (1 1 0), aumento em (2 0 0) e diminuição em (2 1 1) em relação ao TO indicam ocupação de átomos de flúor em ambas posições: substitucional e intersticial para o FTO e hFTO.

Os picos em (1 0 1) e (2 0 0) para o hFTO são ligeiramente deslocados de 2 e 1%, respectivamente, comparados aos picos correspondentes para TO e FTO.

As medidas de raio-X foram comparadas com os cálculos teóricos de probabilidade de ocupação do átomo de flúor em sistemas cristalinos, descritos por Fantini e Torriani [4]. Eles mostraram que a diminuição dos picos (2 0 0) e (1 0 1) e o aumento do pico (1 1 0) indicam que o flúor está ocupando vacâncias de oxigênio. O comportamento oposto destes três picos está relacionado com a ocupação de flúor em

posições intersticiais na rede em $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Nota-se que o pico (2 0 0) em nossas amostras aumenta para o FTO (ver figura 2.10b) e para o hFTO (figura 2.10c) e o pico (1 1 0) diminui comparado ao TO (figura 2.10a) levando a um maior número de átomos de flúor intersticiais nos filmes dopados e altamente dopados. Adicionalmente, o plano (1 0 1) diminui para amostras altamente dopadas (figura 2.10c) sugerindo átomos de flúor substitucionais nas posições dos átomos de oxigênio. O aumento do pico em (2 1 1) do TO para o FTO e hFTO indica também a substituição do oxigênio por átomos de flúor. Acredita-se então que o F ocupa tanto sítios substitucionais como sítios intersticiais em ambos casos (FTO e hFTO). Para altos níveis de doagem, as posições intersticiais tornam-se mais favoráveis. De maneira importante, observa-se também pequenas distorções nos parâmetros de rede para amostras altamente dopadas, como pode ser mostrado por pequenos deslocamentos nos ângulos de Bragg dos filmes de TO e FTO para os filmes de hFTO. O pico (1 0 1) em $2\theta = 33,5^\circ$ muda para $34,1^\circ$ e o pico (2 0 0) em $38,1^\circ$ muda para $37,8^\circ$. Estas observações podem indicar re-arranjos na estrutura cristalina devido à ocupação de flúor em posições intersticiais.

Resistividade x nível de dopagem

A resistividade dos filmes apresenta um comportamento intrigante com relação à concentração de dopagem, comportamento previamente observado por Macedo e colaboradores em [8]. O filme de TO intrínseco possui resistividade alta relativamente ($\rho = 32 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$), com moderada incorporação de flúor, a resistividade diminui ($\rho \approx 6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ para $n_F \approx 5,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), como era esperado, já que a função da dopagem é aumentar a condutividade dos filmes. Porém, para uma concentração adicional de flúor, a resistividade aumenta novamente ($\rho \approx 25 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ para $n_F \approx 10,4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Esta dependência não-linear de ρ com n_F tem sido reportada, mas não totalmente entendida [4,14,17]. A diminuição da resistividade na região de dopagem moderada é relativamente simples de entender já que o F ocupa sítios de O e atua como um átomo doador, providenciando portadores de carga livres. Contudo, embora a concentração de dopagem difere entre FTO ($n_F = 5,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) e hFTO ($n_F = 10,4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) estes filmes possuem concentração de portadores similares: $n_c = 5,7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para FTO e $n_c = 6,2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para hFTO. Então, o aumento da quantidade de flúor para concentrações mais altas, não leva a altas concentrações de portadores de carga livres. Isto indica, porém, que o F atua parcialmente como “aceitador” de cargas quando a concentração de dopagem é suficientemente alta e, assim, nem todos F ocupam sítios de oxigênio. Sabe-se que flúor ocupando posições intersticiais nos sítios ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$) e ($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) estão presentes em amostras de TO altamente dopadas [4], e espera-se que átomos intersticiais atuem como aceitadores de carga nestes materiais altamente degenerados. A razão para isto é que a distância média entre átomos de flúor no hFTO é em torno de 9 Å, a qual é comparável ou até mesmo menor que o raio efetivo de Bohr de um doador de elétrons F ocupando sítios de oxigênio. Assim, F substituindo O e F em sítios intersticiais podem ligar-se tendo TO como material da matriz. Para nos certificarmos deste argumento, calculamos a energia total do FTO (216 átomos na célula) com um átomo de F substitucional e um átomo de F intersticial ($n_F = 3,9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). A energia total diminui em 1,3 eV quando os dois dopantes estão próximos (distância de 2,2 Å) comparada de quando estes se encontram bem separados (11,6 Å). Isto evidencia que átomos intersticiais de F ligam-se aos substitucionais em sítios O, e então atuam como

“aceitadores compensadores”, os quais aumentam a resistividade do material. Adicionalmente, se tivéssemos dois átomos de F substitucionais próximos um do outro (distância de 2,7 Å) a energia total aumentaria em 0,3 eV, comparada ao caso destes dopantes estarem separados. Os dados XRD indicam a presença de F em sítios intersticiais para o hFTO. Os dados de concentração de portadores para o FTO e hFTO (ver tabela 2.1) são similares, então a resistividade mais alta para hFTO não pode ser explicada pela concentração de portadores de carga. Shanthi e colaboradores [18] argumentaram este comportamento como sendo um efeito do espalhamento de portadores com as impurezas ionizadas e os contornos de grão. Das imagens de AFM (figura 2.9) não é possível detectar grandes diferenças na qualidade do cristal entre FTO e hFTO, as quais poderiam explicar resistividades mais altas em termos dos contornos de grão, embora não excluimos esta explicação complementar. Porém, a distorção na rede combinada à alta concentração de impurezas é outra explicação para resistividade mais elevada. O espalhamento de portadores e impurezas é, em princípio, independente do tipo de dopagem (isto é, doador ou aceitador) este espalhamento deveria aumentar com a concentração de flúor, aumentando assim a resistividade.

Transmissão, reflexão e coeficiente de absorção

Os espectros de transmissão e reflexão de 0,35 a 1,4 μm para amostras dopadas estão representados na figura 2.11 e comparados com os resultados para os filmes de TO intrínseco. Para comprimentos de onda menores que $\sim 0.4 \mu\text{m}$ (isto é, $\sim 3,1 \text{ eV}$) a transmissão diminui, onde o limiar da absorção através da banda proibida aparece. Além disso, a transmissão diminui em amostras dopadas próxima à região do infravermelho (IR) e torna-se mais baixa para comprimentos de onda ainda maiores. Isto ocorre porque nesta região a reflexão torna-se maior devido aos elétrons de condução. Considerando que as amostras diferentes possuem espessuras comparáveis (ver tabela 2.1), a diminuição na transmissão deve estar relacionada com a quantidade de flúor nos filmes, a qual é mais evidente próxima à região IR. Para filmes de TO, sem defeitos, espera-se que a transmissão seja quase constante para comprimentos de onda maiores.

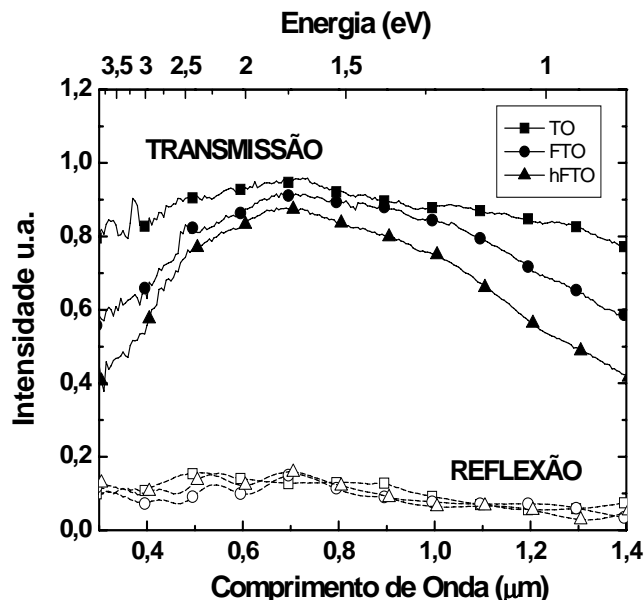


Figura 2.11 – Espectros de transmissão (linha + símbolos sólidos) e reflexão (linha + símbolos abertos) visível e IR próximo para filmes de TO (quadrados), FTO – dopado (círculos) e hFTO – altamente dopado (triângulos). Os filmes dopados mostram transmissão mais baixa para energias menores do que 1 eV devido ao aumento da concentração de dopagem. Os filmes de FTO e hFTO possuem reflexão similares, assim como as concentrações de portadores de carga: $n_c \approx 6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para ambos FTO e hFTO.

Os coeficientes de absorção medidos para o TO, FTO e hFTO estão representados na figura 2.12 para energias dos fótons próximas à energia de banda proibida fundamental; estes espectros podem ser comparados com resultados anteriores obtidos para o TO [12]. Neste estudo nós mostramos que o TO intrínseco possui energia de banda proibida direta de $E_g \approx 3,2 \text{ eV}$ à temperatura zero, mas o limiar da absorção óptica ocorre em 3,9 eV. A razão é que a transição assistida por fóton no ponto Γ entre a banda de valência mais alta e o mínimo da banda de condução é proibida pela teoria de grupo. Por esse motivo, a absorção na faixa de energia entre 3,2 e 3,9 eV é muito baixa. Em 3,9 eV a transição da segunda banda de valência mais alta contribui para uma forte absorção.

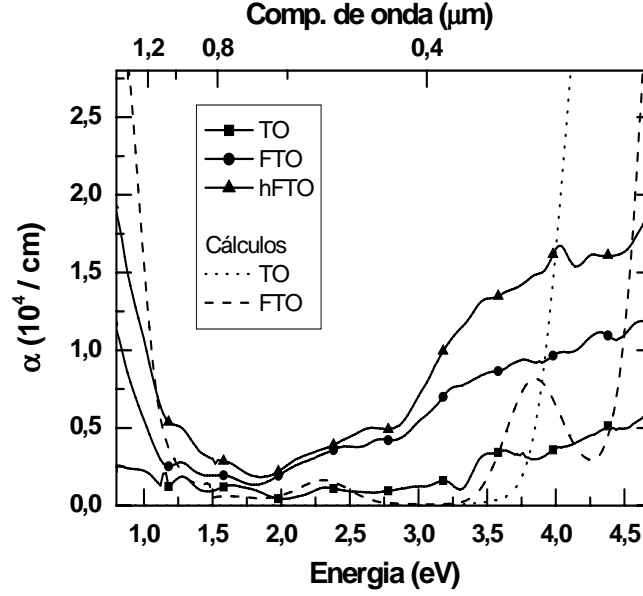


Figura 2.12 – Coeficientes de absorção óptica (temperatura ambiente) para os filmes de TO (linha + quadrados), FTO (linha + círculos) e hFTO (linha + triângulos). As linhas representam os coeficientes de absorção calculados (temperatura zero) para o TO (linha pontilhada) e para o FTO com F ocupando sítios de oxigênio ($n_F \approx 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) (linha tracejada). A banda proibida à temperatura ambiente é em torno de 0,15–0,20 eV menor do que o valor calculado à temperatura zero.

As amostras de FTO e hFTO mostram espectros comparáveis; ambas possuem relativamente forte absorção nas regiões 2,0–3,0 eV e 3,0–4,0 eV, e a absorção na região 3,0–4,0 eV é bem maior comparada ao TO. Para energias maiores que 3,5 eV o coeficiente de absorção não é preciso devido à influência do espectro de transmissão do vidro comum. O pico de absorção em baixas energias em 2,0–3,0 eV sugere estados de defeitos dentro da banda proibida. Para investigar esta suposição, o coeficiente de absorção foi calculado usando 216 átomos em uma super célula. Substituindo um átomo de oxigênio por um átomo de flúor implica em uma concentração de F de $n_F = n_c = 3,9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

A absorção calculada para o FTO (linha tracejada na figura 2.12) concorda qualitativamente bem com os espectros medidos para o FTO e hFTO. Surpreendentemente, embora os cálculos mostrem picos de absorção em energias médias (isto é, em torno de 0,8, 2,2, e 3,8 eV), a estrutura de banda não apresenta estados de

energia dentro da região da banda proibida; a energia da banda proibida do FTO é ainda 3,2 eV. Então, o pico de absorção em baixas energias não pode ser originado por estados de defeitos dentro da banda proibida. Encontramos que os estados doadores de elétrons do F hibridiza com a banda de condução primária do TO em energias em torno de 0,6–0,8, 1,4–2,0, e 3,5–3,9 eV acima da banda de condução mais baixa, a qual é populada por portadores livres de concentração $n_c = 3,9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

De maneira a entender os resultados teóricos, e comparar os coeficientes de absorção calculados com os espectros medidos, primeiramente devemos levar em consideração o preenchimento da banda de condução mais baixa pelos portadores doadores de carga. A concentração de portadores no FTO e hFTO ($n_c \approx 6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) está bem acima da concentração crítica estimada para metal-não metal [19] para $n_{mn} \approx 6,0 \times 10^{22} \cdot E_d^3 = 1,0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, assumindo o valor total da constante dielétrica para alta frequência como sendo $\varepsilon_\infty = 4.2$ [20] e a mesma energia de ionização do Cl para o F: $E_d = 0.12 \text{ eV}$ [2]. Para concentrações acima do valor crítico os doadores são ionizados espontaneamente até mesmo em temperatura zero, e os elétrons doadores formam então um gás de elétrons na banda de condução primária (do TO). Este gás de elétrons afeta fortemente a estrutura de bandas do TO. Por exemplo, a energia de banda proibida direta E_g no ponto Γ diminui de ΔE_g [15], ver figura 2.13. Uma simples estimativa [16] produz $\Delta E_g \approx 0,081 \cdot (n_c/10^{20})^{1/3} + 0,041 \cdot (n_c/10^{20})^{1/4} + 0,325 \cdot (n_c/10^{20})^{1/2} \text{ eV}$ para TO dopado com F, assumindo a média da massa efetiva eletrônica $m_e = 0,43m_0$ e a massa de buracos $m_h = 1,47m_0$. Isto implica em uma redução na energia de banda proibida à temperatura ambiente de $E_g^{red} = 3,2 - \Delta E_g \approx 2,2 \text{ eV}$ para as amostras consideradas de FTO e hFTO. Além disso, o gás de elétrons preenche a banda de condução mais baixa com energia de Fermi $E_F = \hbar^2 (3\pi^2 n_c)^{2/3} / 2m_e$ relacionada ao mínimo da banda de condução. Assim, $E_F = 0,6 \text{ eV}$ para FTO e hFTO. Já que a banda de valência mais alta é plana para o TO [12], podemos estimar a energia da banda proibida óptica como $E_g^{opt} = E_g^{red} + E_F \cdot (1 + m_e/m_h) = 3,0 \text{ eV}$ para as amostras de FTO e hFTO. Então, mesmo com esta diminuição de energia para a banda proibida de 1,0 eV, a absorção medida na região de 2.0–3.0 eV não pode ser oriunda de transições entre as bandas de valência e as bandas de condução.

Através destes cálculos, não se encontram evidências para estados de defeitos dentro da banda proibida. Ao invés disto, as análises dos espectros calculados evidenciam que o surgimento deste pico de absorção é devido a transições da banda de condução mais baixa (e parcialmente populada) para bandas de condução energeticamente mais altas (vazias) (área cinza da figura 2.13). Desde que os estados doadores do F hibridizam com a banda de condução primária do TO, estas transições (E_c^{opt} na figura 2.13) são permitidas, e mais ainda, como a concentração de portadores é bem alta, estas transições observadas são relevantes nas propriedades ópticas para o FTO e o hFTO. Conclui-se então que as principais diferenças nos coeficientes de absorção entre o TO e FTO ou hFTO não são devido a defeitos dentro da banda proibida do material, mas originam-se das transições dentro da banda de condução da alta concentração de doadores de carga para estados mais altos desocupados.

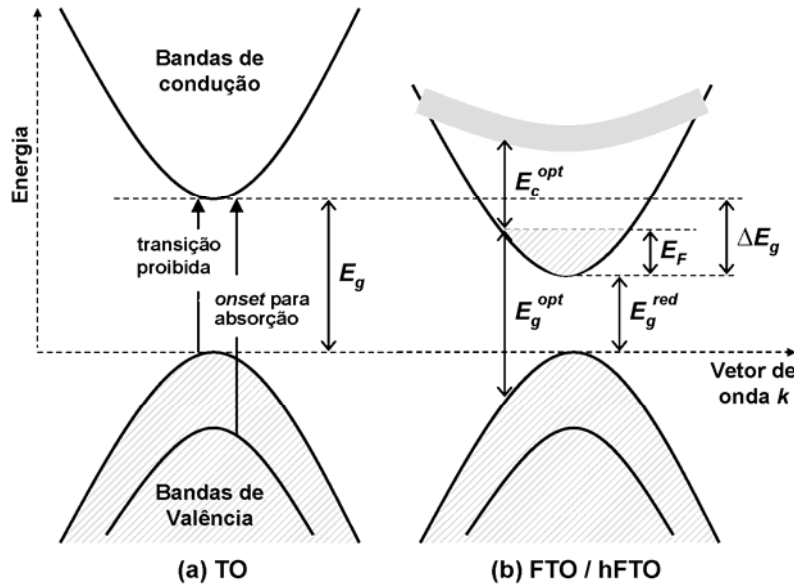


Figura 2.13 – Estrutura de banda esquemática para o TO (a) e (b) FTO / hFTO. A energia de banda proibida fundamental E_g é reduzida pela blindagem do gás de elétrons dos átomos de F doadores: $E_g^{red} = E_g - \Delta E_g$. O preenchimento de banda até o nível de Fermi E_F implica em uma energia de banda proibida óptica E_g^{opt} que quase se iguala a E_g . Os estados doadores do F hibridizam (área cinza) os estados primários do TO em $E_g^{opt} \approx 2.2$ eV acima dos estados ocupados da banda de condução, levando a uma absorção em baixa energia (ver fig. 2.12).

Conclusões

As propriedades elétricas, ópticas, morfológicas e estruturais de filmes de óxido de estanho depositados por pirólise de *spray* e com diferentes concentrações de dopagem de flúor apresentam características intrigantes. A resistividade diminui para quantidades moderadas de dopagem (com um mínimo de $\sim 6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ para $n_F \approx 6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) enquanto que para concentrações mais altas a resistividade aumenta. Um possível cenário seria: para baixas concentrações de dopagem, os átomos de F ocupam sítios de O promovendo um elétron por átomo de F e contribuem para o aumento da condutividade. Aumentando-se o nível de dopagem, acima da concentração crítica para metal-não metal, o F ainda prefere sítios de O, porém agora os elétrons doadores formam um gás de elétrons na banda de condução, e a resistividade ainda assim é baixa também para baixas temperaturas. Aumentando a concentração de flúor ainda mais, a grande quantidade de átomos de F doadores implica em uma superposição de elétrons doadores, os quais impedem a ocupação somente em sítios de oxigênio. Ao invés disto, é energeticamente favorável que os átomos de F também ocupem sítios intersticiais, atuando assim como aceitadores compensadores. Isto explica porque a concentração de portadores de carga permanece quase constante ($n_c \approx 6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) enquanto a concentração de F aumenta de 6×10^{20} para $10 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Adicionalmente, os deslocamentos nos ângulos de Bragg para hFTO obtidos por XRD suportam esta discussão, já que átomos de F em posições intersticiais provocam alterações na estrutura cristalina. Os resultados para XRD sugerem, porém que parte da concentração de F continua ainda substituindo sítios de O até mesmo para altas concentrações, então estas amostras possuem um caráter predominantemente tipo-n.

As altas transmissões ópticas no visível e boa reflexão no infravermelho fazem dos filmes de TO e FTO candidatos excelentes para eletrodos em células solares e janelas seletivas em painéis solares. O coeficiente de absorção calculado revela $E_g = 3,2 \text{ eV}$ para o TO e explica a variação de dados publicados sobre a energia de banda proibida como uma consequência da proibição de transições ópticas entre 3,2 e 3,9 eV. Para o FTO, ambos coeficientes de absorção medidos e calculados mostram forte absorção nas regiões 2,0–3,0 e 3,0–4,0 eV, a qual é atribuída a F em sítios O gerando estados de elétrons

doadores que hibridizam com bandas de condução junto ao preenchimento das bandas de condução mais baixas por portadores de carga livres. Isto permite transições intra-bandas de condução por portadores de cargas livres. Estes portadores são excitados para estados desocupados energeticamente mais altos dentro da banda de condução por fótons de energia entre 0,8 e 3,8 eV. De maneira a reduzir esta absorção é necessário diminuir a concentração de portadores de carga livres, a qual poderá afetar os valores de resistividade.

O conhecimento das propriedades ópticas e elétricas do óxido de estanho dopado com flúor (FTO), apresentando boa transmissão óptica e boa condutividade, permite a aplicação destes filmes em dispositivos opto-eletrônicos. Nesta tese, o filme de FTO com dopagem moderada e resistência de filme entre 10 e 20 Ω/\square é utilizado como eletrodo em células fotovoltaicas orgânicas.

Referências

- [1] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*, 1ª ed. (Institute of Physics Publishing, Philadelphia, 1995).
- [2] *Semiconductor Basic Data*, 2ª ed revisada, editada por O. Madelung (Springer, Berlin, 1996); *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, P. Villars and L.D. Calvert eds (American Society for Metal, Ohio 1996).
- [3] L. Pauling, *The Nature of Chemical Bond* (Cornell University Press, New York, 1960).
- [4] M. Fantini, I. Torriani, *Thin Solid Films* **138** (1986) 255.
- [5] C. D. Canestraro, M. M. Oliveira, R. Valaski, M. V. S. da Silva, D. G. F. David, I. Pepe, A. Ferreira da Silva, L. S. Roman, C. Persson, *Appl. Surf. Science* **255** (2008) 1874.
- [6] C. D. Canestraro, L. S. Roman, C. Persson, *Thin Solid Films* **517** (2009) 6301.
- [7] G. Kresse, J. Joubert, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 1758; P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 17953.
- [8] A.G. Macedo, C.E. Cava, C.D. Canestraro, L. Contini, L.S. Roman, *Microsc. Microanal.* **11** (2005) 118.

-
- [9] R. Valaski, C. D. Canestraro, L. Micaroni, R. M. Q. Mello, L. S. Roman, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **91** (2007) 684.
 - [10] C. D. Canestraro, M. C. Schnitzler, A. G. J. Zarbin, M. G. E. Da Luz, L. S. Roman, *App. Surf. Sci.* **252** (2006) 5575.
 - [11] G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes, *App. Phys. Lett.* **91** (2007) 152111.
 - [12] L.S. Roman, R. Valaski, C.D. Canestraro, E.C.S. Magalhães, C. Persson, R. Ahuja, E.F. da Silva Jr., I. Pepe, A. Ferreira da Silva, *App. Surf. Sci.* **252** (2006) 5361.
 - [13] R. Summitt, *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 3762.
 - [14] D.R. Acosta, E. P. Zironi, E. Montoya, W. Estrada, *Thin Solid Films* **288** (1996) 1.
 - [15] C. Persson, B. E. Sernelius, A. Ferreira da Silva, C. Moysés Araujo, R. Ahuja, B. Johansson, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 3207; *ibid*, *J. Phys.: Condens. Matter* **13** (2001) 8915.
 - [16] S. Jain, D. Roulston, *Solid-State Electron.*, **34** (1991) 453.
 - [17] B. Gottlieb, R. Koropecski, R. Arce, R. Crisalle, J. Ferron, *Thin Solid Films* **199** (1991) 13.
 - [18] E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta, K.L. Chopra, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 1615.
 - [19] N.F. Mott, *Can. J. Phys.* **34** (1956) 1356; A. Ferreira da Silva, C. Persson, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 2550.
 - [20] R.S. Katiyar, P. Dawson, M.M. Hargreave, and G.R. Wilkinson, *J. Phys. C: Solid Stat. Phys.* **4** (1971) 2421.

Capítulo 3

Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos

Neste Capítulo são apresentados os resultados e discussões da aplicação de dois polímeros conjugados, em diferentes estruturas, que compõem a camada ativa de dispositivos fotovoltaicos orgânicos. O primeiro material refere-se ao polímero politiofeno (PT) que é depositado eletroquimicamente sobre o primeiro eletrodo. Os dispositivos são formados em estrutura monocamada e os resultados fotovoltaicos permitiram a construção de matrizes de detecção posicional como aplicação tecnológica. O segundo material analisado consiste em um novo derivado de tiofeno, o PFTBT, que é sintetizado quimicamente e depositado por centrifugação de solução sobre os substratos. Neste caso, três estruturas diferentes de camadas ativas foram investigadas: monocamada, bicamada e heterojunção de volume. Veremos a seguir que este novo material apresenta valores de eficiência comparáveis a um polímero comercial que é utilizado em células orgânicas mais eficientes reportadas até o momento. Começaremos a discussão com o polímero politiofeno, visto a seguir.

3.1 Dispositivos fotovoltaicos em estrutura monocamada baseados em politiofeno sintetizado eletroquimicamente

Neste trabalho, o polímero politiofeno (PT) (estrutura química representada na tabela da sessão 1.4) foi depositado eletroquimicamente sobre substratos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) formando dispositivos monocamada (FTO/PT/Al). A sobreposição dos materiais forneceu dispositivos com áreas entre 5 e 10 mm². Os comportamentos óptico e elétrico foram analisados através das medidas de eficiência quântica externa (*IPCE*) e das curvas características $J \times V$. Os valores encontrados de *IPCE* e tensão de circuito aberto (V_{OC}) são altos o suficiente quando comparados a dispositivos feitos em estrutura monocamada. Através de voltamogramas cíclicos e medidas ópticas estimou-se os níveis de energia HOMO e LUMO do polímero. Pelas

medidas de capacitância *versus* tensão aplicada, obteve-se o valor da altura de barreira da interface PT/Al, o qual é bem próximo à diferença entre a função trabalho do alumínio e a eletroafinidade do polímero, coerente ao valor de V_{OC} . A viabilidade da produção de fotodetectores orgânicos tendo filmes de politiofeno como camadas ativas levaram à aplicação tecnológica destes dispositivos em matrizes para foto-deteção posicional.

Procedimentos experimentais

Os filmes de PT foram depositados potenciostaticamente, isto é, mantendo-se um potencial constante, sobre os filmes de FTO em substratos de vidro. As sínteses foram feitas no Laboratório de Eletroquímica Aplicada e Polímeros (LEAP) no departamento de Química da Universidade Federal do Paraná utilizando-se de um potenciostato da marca Microquímica e modelo MQPG-01. Os filmes de FTO apresentavam resistências entre 10 e 20 Ω/\square e atuaram como eletrodos de trabalho, onde os filmes poliméricos foram sintetizados a 3V, com as espessuras sendo controladas pelo tempo de deposição. O contra-eletródo era constituído de platina e o eletródo de pseudo-referência, um fio de prata. O eletrólito utilizado foi composto de 0,02 mol/L de $(CH_3)_4NBF_4$ em acetonitrila, na qual continha o monômero tiofeno com uma concentração de 0,1 mol/L. Os filmes de PT foram reduzidos através de um potencial de 0,2 V /Ag/AgCl, o que significa dizer que o potencial utilizado foi de 0,2 V em relação ao potencial de óxido-redução da prata (eletródo de pseudo-referência). Para a obtenção dos voltamogramas cíclicos do polímero, utilizou-se o mesmo eletrólito descrito acima, porém sem o monômero tiofeno, o eletródo de trabalho era o substrato FTO/PT, a platina era o contra-eletródo e Ag/AgCl, o eletródo de pseudo-referência. A figura 3.1 mostra em esquema de uma célula eletroquímica onde os filmes poliméricos foram sintetizados.

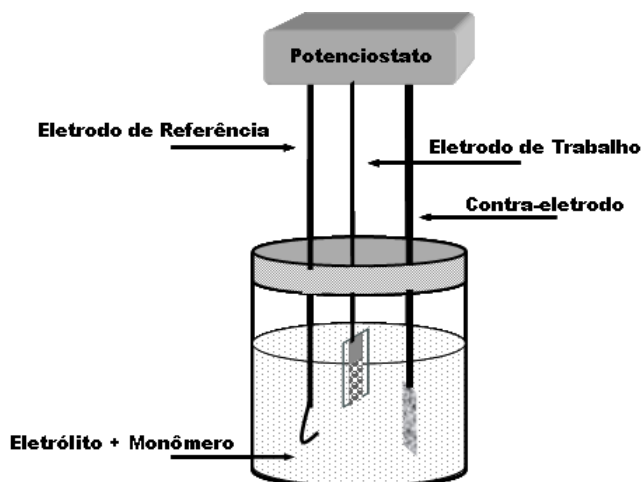


Figura 3.1 – Esquema de uma célula eletroquímica utilizada na síntese dos filmes de politiofeno (PT).

A preparação dos dispositivos em estrutura sanduíche completa-se com a deposição por evaporação a vácuo do segundo eletrodo de alumínio, constituindo a estrutura: FTO/PT/Al. As espessuras dos eletrodos FTO e Al são 450 e 60 nm respectivamente. A caracterização óptica e elétrica através das medidas de *IPCE* e curvas $J \times V$ foram obtidas em um sistema composto de um monocromador Oriel 77700, no qual a fonte de radiação era uma lâmpada de tungstênio de 250 W (modelo Projection Lamp Philips—Focusline, 7748XHP). Um picoamperímetro com fonte de tensão acoplada da marca Keithley e modelo 6487 foi utilizado como fonte de tensão. A morfologia dos filmes de PT foi analisada por microscopia de força atômica (AFM) em um microscópio Shimadzu SPM-9500 J3 operando em modo dinâmico. As espessuras e rugosidades dos filmes poliméricos foram determinadas por um perfilômetro Dektak 3. As medidas de capacitância foram realizadas em um analisador de parâmetros da Agilent Technologies SPA, modelo 4155C, situado no departamento de Engenharia Elétrica da Universidade Federal do Paraná.

Resultados e discussões

Síntese dos filmes de PT e morfologia

A morfologia de filmes poliméricos sintetizados por eletroquímica depende fortemente dos detalhes do método utilizado, como: concentração do eletrólito, processo de dopagem e desdopagem, densidade de corrente e potencial utilizado na síntese [1–3]. Neste trabalho, os filmes de PT foram sintetizados pelo método potencioestático, pois apresenta filmes mais uniformes e com rugosidades mais baixas comparadas aos filmes produzidos pelos métodos galvanostático e por voltametria cíclica [4]. O potencial de deposição em 3V *versus* Ag/AgCl apresentou filmes com morfologias melhores do que potenciais mais baixos, embora na literatura os valores encontrados para eletrodeposição de politiofenos são inferiores a 3V [5], para evitar a saturação de oxidação no polímero, isto é, uma reação eletroquímica irreversível a qual degrada o sistema conjugado [6–8].

A voltametria cíclica é um dos processos mais comuns utilizados na caracterização de polímeros condutores, fornecendo valores dos níveis de energia HOMO dos materiais [9,10]. Os valores de energia LUMO são estimados geralmente pela soma de energia do nível HOMO mais a energia de banda proibida do material. A figura 3.2 mostra voltamogramas cíclicos para filmes de PT sintetizados em 3V *versus* Ag/AgCl (círculos fechados) e 2V *versus* Ag/AgCl (círculos abertos). Os voltamogramas são similares e reversíveis indicando que nenhuma degradação ocorreu no sistema conjugado. Este resultado é coerente com o trabalho de Tang e col. [11] onde indicam que nem sempre uma tensão maior irá conduzir à uma degradação do polímero.

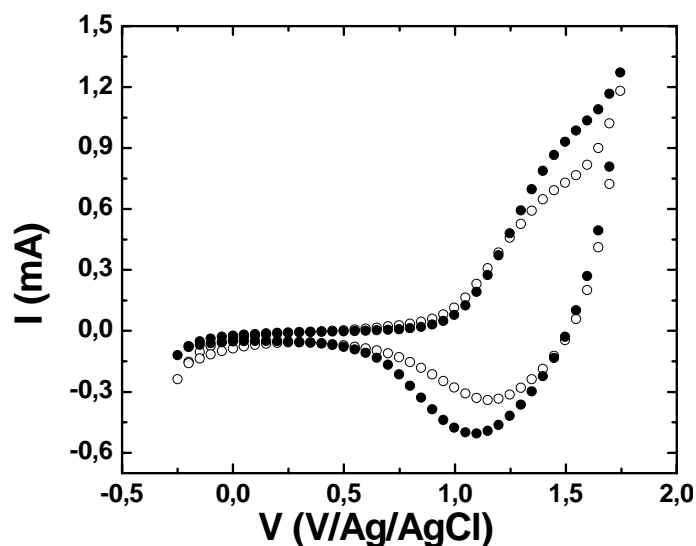


Figura 3.2 – Voltamogramas cíclicos para os filmes de PT sintetizados em diferentes potências: 3 V (círculos fechados), 2 V (círculos abertos). Eletrólito: 0,02 mol/L $(\text{CH}_3)\text{NBF}_4$ em acetonitrila sem o monômero.

A morfologia da superfície dos filmes de PT depositados sobre os substratos de FTO está representada na figura 3.3 através de imagens de AFM. Os resultados são mostrados para 3 espessuras diferentes: 180 nm (3.3a), 280 nm (3.3b) e 550 nm (3.3c). Os filmes são homogêneos e com rugosidade média de 30 nm. A rugosidade da superfície dos filmes aumenta a área ativa dos dispositivos melhorando suas eficiências e a homogeneidade torna possível a evaporação de contatos maiores sobre o filme polimérico.

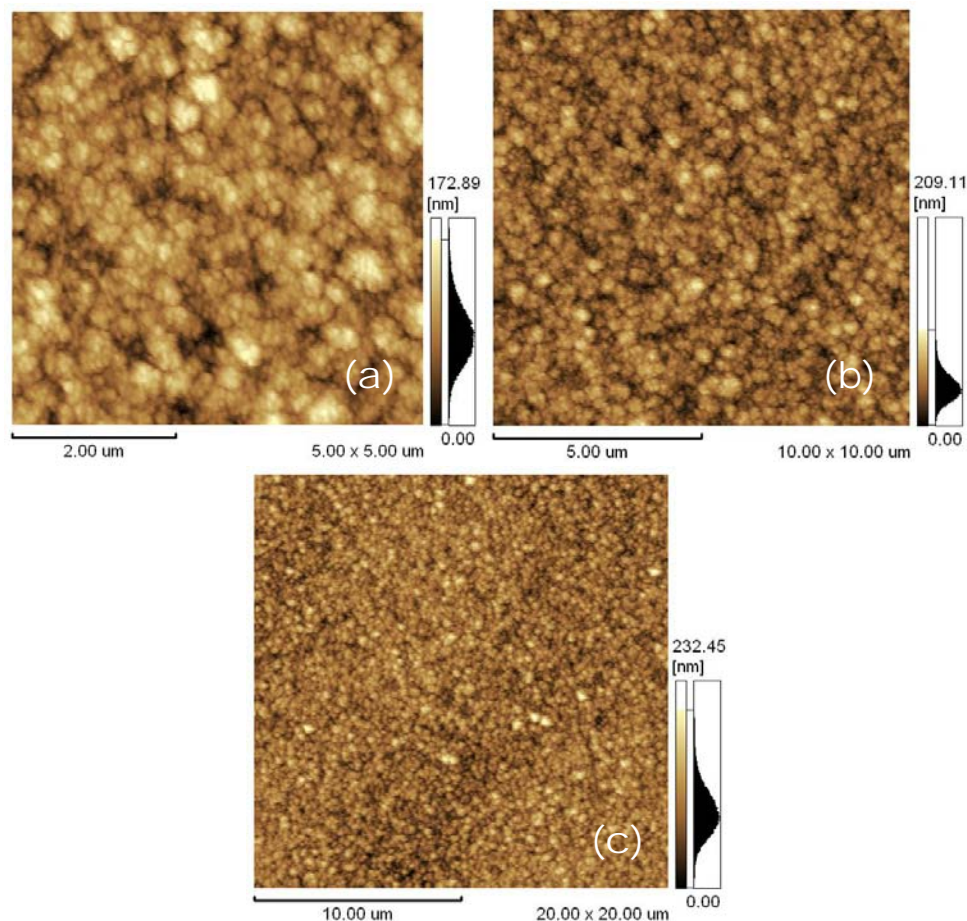


Figura 3.3 – Morfologia de AFM das superfícies dos filmes de PT sobre substratos de FTO em diferentes espessuras: 180nm (a), 280 nm (b) e 550 nm (c). (Note a diferença nas escalas).

Caracterização óptica e elétrica: eficiência quântica externa (*IPCE*)

A figura 3.4 mostra os resultados de *IPCE* normalizados para um dispositivo FTO/PT/Al com iluminação através do FTO (círculos abertos) e através do eletrodo de alumínio (círculos fechados). O espectro de absorção do polímero também está representado na figura (linha). Quando a radiação atravessa o dispositivo pelo eletrodo de alumínio, o espectro dinâmico apresenta uma resposta simétrica com o espectro de absorção e quando o dispositivo é iluminado pelo eletrodo de FTO, a resposta é antibática.

Este comportamento é conhecido pelo fenômeno do efeito de filtro, ou seja, quando o dispositivo é iluminado através do eletrodo de FTO, parte da luz é absorvida fora da região de dissociação dos éxcitons e é um indicativo de que a região mais efetiva para a geração de foto-corrente ocorre próxima ao eletrodo de alumínio [12]. A curva de eficiência é centrada em torno da borda de absorção do polímero pois a espessura do PT é ainda muito grande. Maiores investigações são necessárias para se encontrar uma espessura ideal neste tipo de dispositivo monocamada.

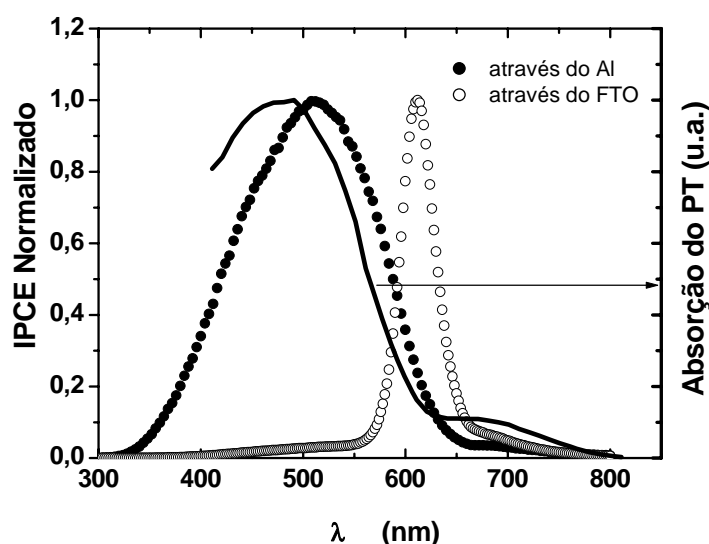


Figura 3.4 – Eficiências de foto-conversão (*IPCE*) características para os dispositivos monocamada FTO/PT/Al, com iluminação pelo FTO (círculos abertos) e pelo alumínio (círculos fechados), comparadas ao espectro de absorção do PT (linha cheia). Os resultados são apresentados na forma normalizada e indicam o efeito de filtro através das respostas simbólicas (iluminação pelo Al) e antibáticas (iluminação pelo FTO) das eficiências com a absorção.

Os resultados de *IPCE* para dois dispositivos com espessuras diferentes estão representados na figura 3.5a, com iluminação através do eletrodo de FTO. O valor máximo de eficiência em torno de 600 nm é um pouco maior que 5% para o dispositivo cuja espessura do PT é de 180 nm. Este valor é muito interessante para um dispositivo monocamada, uma vez que praticamente não existe diferença entre as funções trabalho

dos eletrodos. Resultado similar foi encontrado em 2003 por R. Valaski e col [13] ao utilizarem o polímero poli(3-metiltiofeno) (PMT) eletroquimicamente sintetizado sobre ITO como eletrodo transparente e tendo alumínio como eletrodo metálico. Neste caso, o valor atingido de *IPCE* foi de 3,2% em 550 nm para um dispositivo cuja espessura do PMT era de 170 nm. Estes valores de eficiência são altos quando comparados, por exemplo, com dispositivos monocamada feitos com o polímero poli(3-heiltiofeno) (P3HT) (comercializado pela Aldrich) sintetizado quimicamente e disposto entre eletrodos de FTO/PEDOT-PSS (função trabalho $\sim 5,1\text{eV}$) e alumínio [14]. Neste caso, a espessura do polímero era de 40 nm e o valor de *IPCE* em 550nm era de apenas 0,3%.

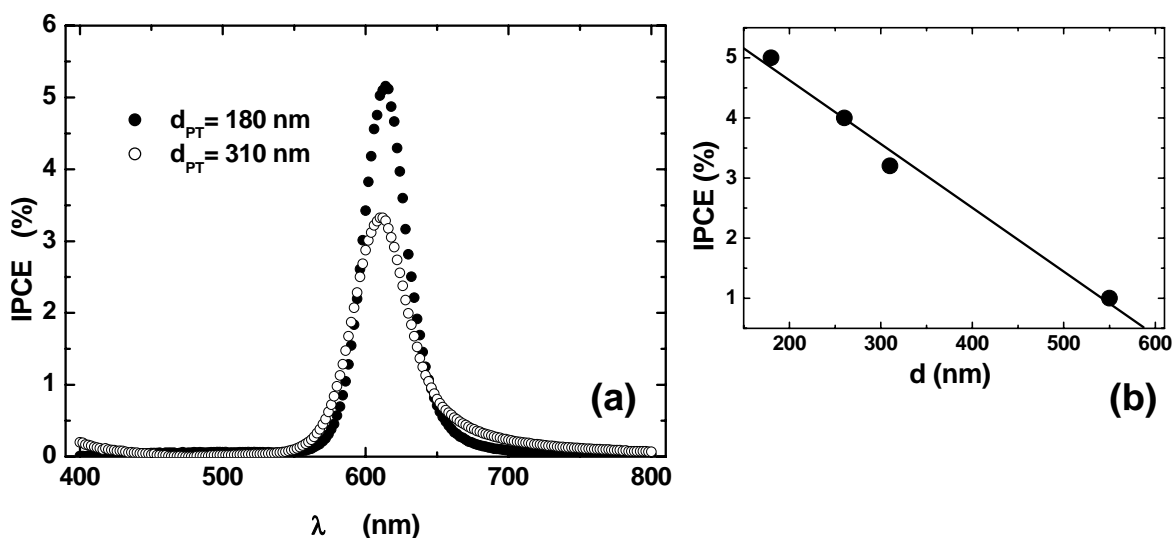


Figura 3.5 – (a) *IPCE* para dispositivos FTO/PT/Al com iluminação através do eletrodo de FTO (círculos abertos, $d_{PT} = 310\text{ nm}$, círculos fechados, $d_{PT} = 180\text{ nm}$). (b) Dependência do *IPCE* com as espessuras do PT.

Os fatores atribuídos para este bom desempenho em dispositivos monocamada tendo polímeros sintetizados eletroquimicamente, e apresentando espessuras maiores que a ordem de grandeza do comprimento de difusão do éxciton (10 – 40 nm), podem ser resumidos na análise morfológica dos filmes orgânicos: 1) o processo de síntese eletroquímico pode levar a uma melhor “organização” das cadeias poliméricas e, como resultado, gerar valores de mobilidade mais altos para os portadores de carga; 2) como os filmes sintetizados apresentam altos valores de rugosidade, é possível que portadores de

carga encontrem caminhos “mais curtos” para atingir o eletrodo que são menores que o valor médio da espessura do filme e da mesma ordem de grandeza do comprimento de difusão do éxciton [4]; 3) com o aumento da espessura, aumenta-se também a absorção de luz pelo polímero, gerando assim mais éxcitons para a produção de foto-corrente.

A modificação do eletrodo de trabalho através da inserção de uma camada orgânica pode trazer valores ainda maiores de eficiência ao considerarmos dispositivos de uma camada ativa, como por exemplo a utilização da polianilina sulfonada (SPAN) sobre substratos de TO [15]. Neste trabalho, valores de até 12% de *IPCE* em torno de 580 nm foram atingidos para dispositivos TO/SPAN/PMT/Al. Desta maneira podemos concluir que dispositivos feitos com polímeros eletroquimicamente sintetizados e dispostos em estrutura bicamada (com a utilização de fulerenos, por exemplo) apresentarão eficiência muito maiores tornando-se ótimos promissores na área de fotovoltaicos orgânicos.

Na figura 3.5b está mostrada a dependência dos valores de *IPCE* com as espessuras do PT para iluminação através do eletrodo de FTO ($\lambda = 620 \text{ nm}$, 1 W/m^2). O *IPCE* diminui linearmente com a espessura do PT, o que pode ser indicativo de que o aumento de espessura não afeta os mecanismos de condução e injeção de cargas nestes dispositivos. Exemplos em que a mobilidade de carga apresenta uma dependência com a espessura dos filmes podem ser encontrados nas referências [16,17].

Caracterização óptica e elétrica: curvas $J \times V$ e eficiência de conversão de potência

As características elétricas $J \times V$ para um dispositivo FTO/PT/Al estão representadas na figura 3.6. As curvas foram obtidas no escuro (círculos fechados) e sob iluminação monocromática de 620nm e potência de 1 W/m^2 (círculos abertos) através do eletrodo de FTO. Os parâmetros fotovoltaicos obtidos foram: fator de preenchimento (*FF*) de 35% , eficiência de conversão de potência (η) de 0,02% com tensão de circuito aberto (V_{OC}) em média de 700 mV. Este valor de V_{OC} é comparável a valores adquiridos em dispositivos fotovoltaicos orgânicos de heterojunção [18,19] e bicamadas [20].

De maneira a investigar este alto valor de V_{OC} , o diagrama de energia do PT foi estimado. O potencial de ionização (HOMO) é obtido através de métodos eletroquímicos [21,22] e a energia de banda proibida através do espectro de absorção. Assim, a eletroafinidade (LUMO) foi calculada obtendo-se o valor de 3,4 eV. O diagrama de energia para materiais orgânicos, no entanto, está longe do modelo de bandas planas, e o fenômeno de interface entre um material orgânico e um eletrodo metálico torna-se complicado de se assumir, devido por exemplo, à difusão de metal no interior da camada orgânica formando dipolos na interface [28]. Entretanto, este diagrama é uma boa aproximação para se entender alguns resultados experimentais. A figura 3.7 mostra o diagrama de energia para os materiais antes do contato, indicando os níveis de energia HOMO e LUMO, obtidos por voltametria cíclica e medidas ópticas para o polímero PT e as funções trabalho dos eletrodos: 4,3 eV para o FTO e 4,2 eV para o alumínio.

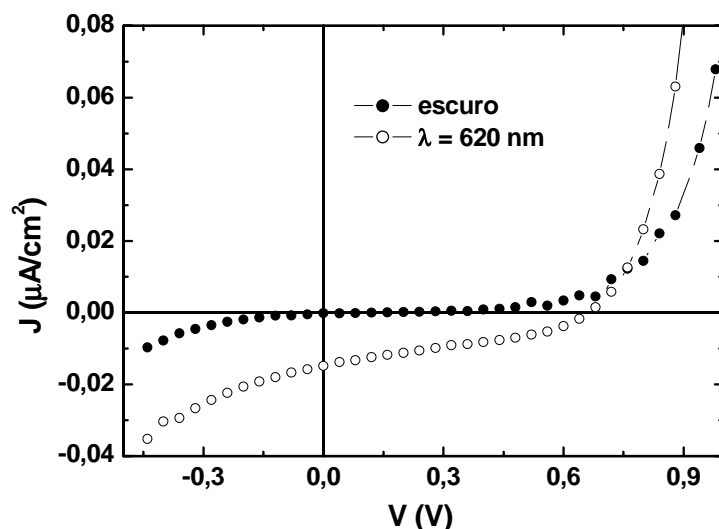


Figura 3.6 – Curvas características $J \times V$ para um dispositivo FTO/PT/Al no escuro (círculos fechados) e sob iluminação de 620 nm, 1 W/m^2 (círculos abertos). O valor encontrado para o V_{OC} é de aproximadamente 700 mV.

Em princípio, para um dispositivo fotovoltaico orgânico, o valor de V_{OC} é atribuído à diferença entre as funções trabalho dos eletrodos. Entretanto, isto não é observado com frequência em muitos casos [23]. Mihailetch e col. [24], por exemplo,

constatarem que em dispositivos fotovoltaicos bicamada (polímero/fulereno) o valor de V_{OC} é igual à diferença de função trabalho dos eletrodos somente nos casos em que os contatos entre os eletrodos e as camadas orgânicas não são ôhmicos.

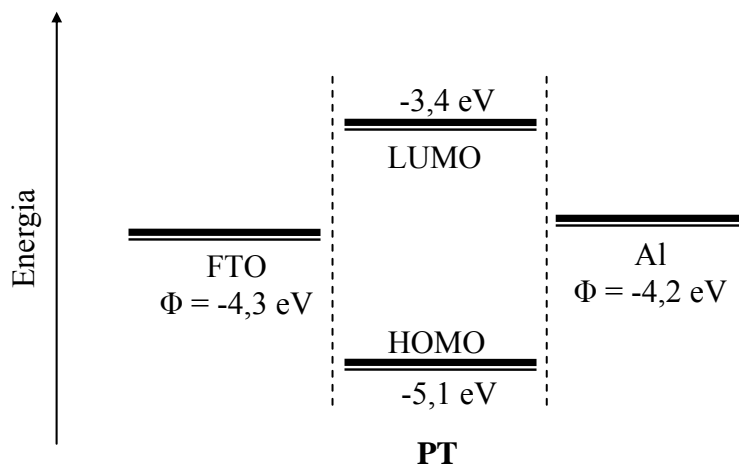


Figura 3.7 – Diagrama dos níveis de energia para os materiais antes do contato. Os níveis HOMO e LUMO do polímero PT foram obtidos por voltametria cíclica e medidas ópticas. O diagrama também indica as funções trabalho dos eletrodos de FTO e alumínio.

Wen e col. [25] mostraram que o valor de V_{OC} é influenciado por alterações nos eletrodos como o tratamento pela exposição de ultra-violeta ou pela deposição de uma camada de LiF entre um eletrodo e a camada orgânica ativa. Assim, os valores para tensão de circuito aberto em fotovoltaicos orgânicos dependem fortemente das características eletrônicas da camada ativa e os fenômenos de formação de dipolos na interface, como a difusão metálica na camada orgânica ou reações químicas entre polímero e eletrodo [26,27].

A deposição do eletrodo metálico sobre a camada orgânica gera interações entre os átomos de alumínio e o material conjugado [28]. Na formação de ligações covalentes entre os átomos de alumínio e carbono (ou outros átomos envolvidos no sistema- π), a hibridização dos átomos de carbono muda de sp^2 para sp^3 , isto é, a conjugação π é quebrada nestes sítios e as ligações Al-C levam a uma redistribuição da densidade de

cargas. Geralmente os átomos de alumínio tornam-se positivamente carregados e a densidade eletrônica é transferida para a parte orgânica. Consequentemente, dipolos são formados na interface quando alumínio é depositado sobre materiais conjugados. Assim, podemos considerar a situação de uma interface metal/semicondutor com a geração de carga espacial nos materiais e o surgimento de uma camada de depleção. A estrutura de bandas na interface assemelha-se à figura 1.15 do Capítulo 1.

O presente valor de V_{OC} (~ 700 mV) é bem próximo à diferença entre o nível LUMO do PT (3,4 eV) e a função trabalho do alumínio, 4,2 eV [29]. O potencial intrínseco (V_i) possui o mesmo valor de V_{OC} em fotodiodos a baixas temperaturas e diminui de um pequeno valor à temperatura ambiente [30]. Uma das maneiras de se determinar experimentalmente o valor de V_i é através das medidas de capacitância pela tensão aplicada no dispositivo fotovoltaico. Desta maneira, pode-se comparar ao valor de V_{OC} encontrado através das curvas características $J \times V$. A capacitância gerada na camada de depleção em dispositivos semicondutores é dada por [31] :

$$C = \sqrt{\frac{q\epsilon_s N_B}{2}} (V_i + V - 2kT/q)^{-1/2} , \quad (3.1)$$

onde q é a carga elementar do elétron, ϵ_s é a permissividade do semicondutor, N_B é a densidade de impurezas positivas ou negativas, V é a tensão reversa aplicada, k é a constante de Boltzman e T , a temperatura absoluta. O gráfico de $1/C^2$ versus V fornece o valor de V_i pela interseção da curva no eixo V (ou seja, quando $1/C^2 = 0$). A figura 3.8 mostra o resultado de $1/C^2 \times V$ obtido para o dispositivo FTO/PT/Al. Neste caso, o valor obtido para V_i foi de 800 mV, próximo ao valor de V_{OC} obtido pela caracterização dos dispositivos fotovoltaicos (~ 700 mV).

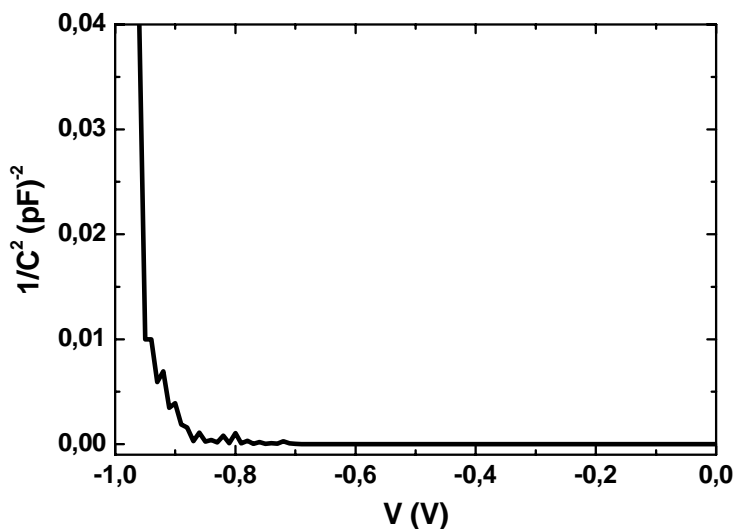


Figura 3.8 – Medida do inverso do quadrado da capacitância pela tensão reversa aplicada para dispositivos FTO/PT/Al, com a espessura de 280 nm do PT. O ponto onde a curva intercepta o eixo da tensão aplicada (V) fornece o valor do potencial intrínseco do dispositivo.

Esta pequena diferença nos valores encontrados pode ser atribuída à intensidade de luz na obtenção do V_{OC} . Sabe-se que a tensão de circuito aberto depende da intensidade da radiação e torna-se maior quando o dispositivo está sob radiação de luz branca [32].

3.2 Aplicação tecnológica: matriz passiva orgânica (matriz de detecção posicional)

Os resultados apresentados nas sessões anteriores mostraram a viabilidade da produção de fotodetectores orgânicos tendo filmes de politiofeno como camadas ativas. Estes resultados levaram a uma montagem dos fotodiodos em matrizes passivas orgânicas, indicando um grande potencial de aplicação. Sensores de imagens e detectores de posição são alguns exemplos. Uma das vantagens da utilização de matrizes orgânicas é a possibilidade de confeccionar tais dispositivos em formas arredondadas devido à flexibilidade do material.

Uma matriz passiva de fotodetectores consiste de um arranjo de fotodiodos, dispostos em linhas e colunas, segundo o esquema mostrado na figura 3.9. Dispositivos em uma mesma linha têm em comum o mesmo cátodo (Al, por exemplo) e os dispositivos em uma mesma coluna, têm em comum o mesmo ânodo (FTO, por exemplo).

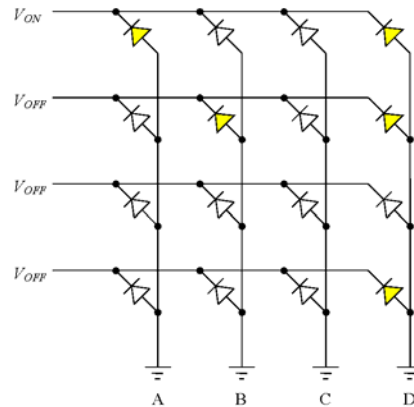


Figura 3.9 – Esquema de uma matriz passiva de fotodetectores. Figura extraída de [33].

A geração de foto-corrente em um determinado componente da matriz é feita da seguinte maneira: iluminando-se apenas um dispositivo da matriz, aplica-se uma tensão na linha onde o dispositivo se encontra, em relação a uma determinada coluna, (por exemplo, a primeira linha em relação à coluna A, na figura 3.9). A tensão aplicada deve ser reversa e inferior a tensão de circuito aberto do dispositivo, a fim de que a corrente medida no sistema seja devida inteiramente à fotosensibilidade do componente iluminado. Caso se aplique tensão direta, o valor da foto-corrente medido será somado à corrente devido à injeção de portadores através dos eletrodos pela tensão externa. Isto geraria uma dificuldade de interpretação do sinal, visto que a corrente devido à tensão aplicada pode ser maior bem maior do que a foto-corrente.

A análise da figura 3.9 nos mostra que as correntes elétricas nas colunas são independentes entre si quando se aplica tensão em várias linhas ao mesmo tempo, de maneira que se possa medir estas correntes simultaneamente. Desta forma, é possível perceber o comportamento de cada um dos dispositivos iluminados, quando se está

iluminando diodos localizados em diferentes colunas. Esta característica, aliada ao fato de que a sensibilidade do fotodetector é dependente do ângulo de incidência da radiação, permite que a matriz possa ser usada como sensor de posição.

Resultados de detecção posicional

As matrizes foram construídas na dimensão 3×4 , isto é, 3 linhas e quatro colunas, sendo que as linhas eram compostas por eletrodos de alumínio e as colunas, por eletrodos de FTO, como mostra a figura 3.10. Cada encontro de uma linha com uma coluna forma um “pixel”, o qual é formado por uma estrutura sanduíche do tipo FTO/PT/Al (fig. 3.10b).

Algumas medidas elétricas foram realizadas a fim de se determinar o funcionamento das matrizes e a reprodutibilidade dos resultados. Duas medidas diferentes foram feitas: na primeira, um diodo é endereçado, ou seja, aplica-se tensão na linha e na coluna onde o diodo se encontra e mede-se a curva característica corrente *versus* tensão sem iluminação (escuro) e, em seguida, ilumina-se o diodo a fim de se ter a curva da foto-corrente produzida (claro). A segunda medida trata-se da determinação da foto-corrente produzida quando o diodo iluminado não é o endereçado. Este fator é importante quando se deseja montar um circuito para identificação de elementos em uma matriz.

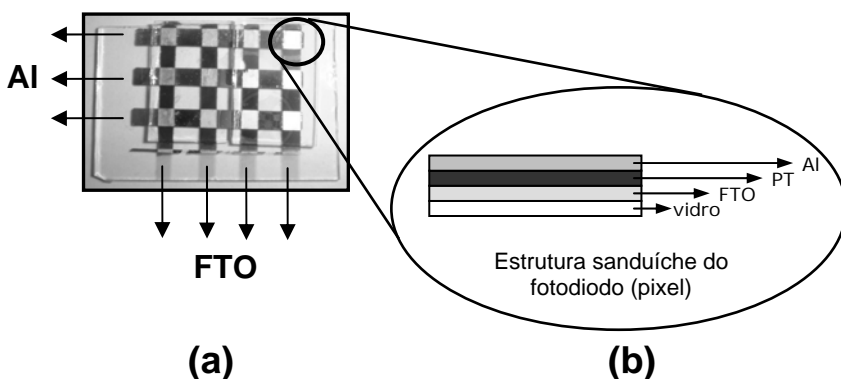


Figura 3.10 – Matriz de fotodetectores orgânicos 3×4 (a); exemplo de um “pixel” obtido pelo encontro de uma linha com uma coluna, construído na estrutura sanduíche FTO/PT/Al (b).

A figura 3.11 mostra o resultado das curvas características $J \times V$ (em escala semi-log) para a primeira situação descrita acima onde o diodo iluminado está endereçado. Os quadrados cheios representam a corrente no escuro e os quadrados vazios, a corrente sob iluminação.

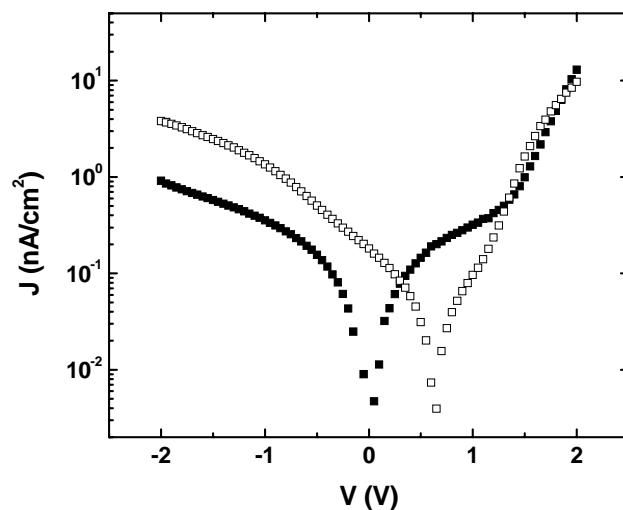


Figura 3.11 – Curvas características $J \times V$ para um diodo endereçado na matriz. Quadrados cheios, medida no escuro e quadrados vazios, medida sob iluminação.

A diferença entre claro e escuro é bastante considerável, mostrando novamente o bom funcionamento dos fotodiodos construídos com o politiofeno como camada ativa.

A figura 3.12 mostra o resultado das curvas $J \times V$ para a situação onde um diodo é endereçado e mede-se a foto-corrente de um segundo diodo cujos eletrodos não estão sob tensão (quadrados vazios). Para comparação, a curva $J \times V$ no escuro para o diodo endereçado está representada no mesmo gráfico (quadrados cheios).

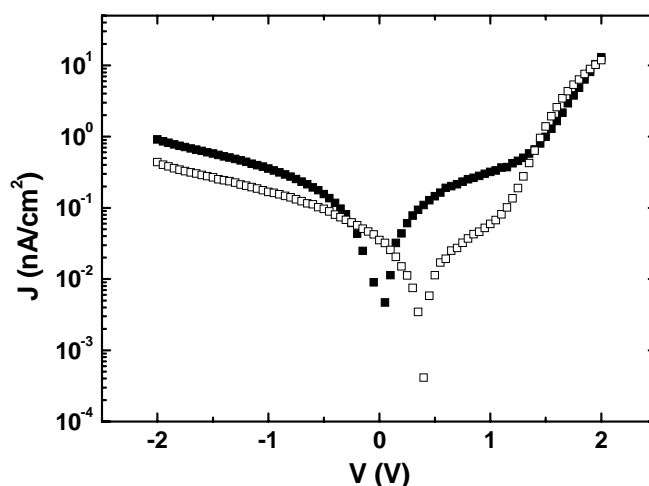


Figura 3.12 – Curva característica $J \times V$ para um diodo iluminado cujos eletrodos não estão sob tensão aplicada (não-endereçado) (quadrados vazios). Para comparação, a curva de um diodo endereçado sem iluminação (quadrados cheios).

Neste caso observa-se que a diferença entre as respostas elétricas é mínima e a foto-corrente chega a ser menor que a corrente para o diodo endereçado. Este resultado é bastante relevante pois a foto-corrente de um diodo vizinho não influencia a leitura de um componente endereçado.

A viabilidade da construção de matrizes orgânicas utilizando-se do polímero polítiofeno apresenta uma vantagem em termos de fabricação dos dispositivos. A litografia da camada ativa, ou seja, a obtenção das linhas/colunas, é feita durante a deposição eletroquímica do material.

3.3 Dispositivos fotovoltaicos em estruturas monocamada, bicamada e heterojunção baseados em um novo derivado de tiofeno (PFTBT)

Nesta sessão são apresentados os resultados da caracterização óptica e elétrica de um novo derivado de tiofeno e sua aplicação em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. O polímero PFTBT foi estudado em três estruturas diferentes de dispositivos: monocamada, onde filmes do polímero são dispostos entre dois eletrodos; bicamada, em que a camada ativa é composta de filmes do polímero e uma segunda camada de C₆₀, e na estrutura de heterojunção, onde a camada ativa é composta da mistura do polímero e o fulereno PCBM. Em todas estas configurações os eletrodos utilizados foram FTO/PEDOT:PSS e alumínio. As estruturas químicas do polímero e dos fulerenos podem ser encontradas na tabela da sessão 1.4.

Procedimentos experimentais

O polímero PFTBT foi sintetizado quimicamente no Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa (LaPPS – UFPR). A produção dos filmes aplicados em dispositivos é feita por deposição da solução do polímero por centrifugação ou gotejamento. O controle da velocidade de rotação do substrato e o aquecimento da solução determinam os valores de espessura dos filmes. O solvente utilizado em todas as amostras foi o clorofórmio (CHCl₃) destilado e a concentração das soluções foi mantida em 5 mg/mL. Para as amostras bicamada, o fulereno C₆₀ (Aldrich) foi evaporado a vácuo sobre a camada polimérica e em dispositivos de heterojunção o fulereno PCBM [34], o qual é solúvel em mesmo solvente utilizado para o polímero, foi misturado nas proporções em massa de 1:1/2, 1:1, 1:2, 1:3 e 1:4 (polímero : PCBM). Os eletrodos utilizados em todas as amostras foram PEDOT:PSS depositado por centrifugação sobre filmes de FTO com resistências entre 10 e 20 Ω/\square e alumínio evaporado a vácuo. A utilização do polímero condutor PEDOT:PSS com função trabalho em torno de 5,1 eV torna-se favorável para a coleta de buracos pelo nível HOMO do polímero. Após a deposição do eletrodo metálico, as amostras foram encapsuladas com cola epóxi e lâminas de vidro comum sob atmosfera

controlada de nitrogênio. As áreas dos dispositivos variaram entre 3 e 5 mm². As espessuras dos filmes foram medidas por microscopia de força atômica (AFM) pela determinação da diferença de altura entre o filme polimérico e o substrato de vidro. As amostras foram caracterizadas óptica e eletricamente através de um novo sistema de caracterização experimental composto de uma lâmpada de xenônio Oriel 66902 com potência máxima de 50–500 W, um monocromador Oriel 77700 e um picoamperímetro Keithley 6487 com fonte de tensão. A simulação solar foi realizada pela adição de um filtro (Oriel) na saída da lâmpada de xenônio fornecendo condições AM 1.5, ou seja, equivalente à radiação solar através da atmosfera ao nível do mar, com absorção de oxigênio e nitrogênio, à 48,2° em relação ao zênite terrestre [35].

Resultados e discussões

Caracterização óptica e determinação dos níveis de energia do polímero PFTBT

A figura 3.13 mostra os espectros de absorção e fotoluminescência para o polímero PFTBT em solução. O polímero apresenta dois máximos em absorção em 408 e 547 nm. Para a obtenção da fotoluminescência, o comprimento de onda de excitação foi de 530 nm, gerando uma emissão com valor máximo em 662 nm.

Os níveis de energia (HOMO, LUMO e banda proibida) foram obtidos através de voltamogramas cíclicos e do espectro de absorção. O valor encontrado para o nível HOMO foi de 5,39 eV e somando-se ao valor de banda proibida de 1,93 eV, obtém-se o valor do nível LUMO em 3,46 eV. Assim, podemos estimar o diagrama dos níveis de energia para o polímero e os dois eletrodos utilizados neste trabalho, FTO/PEDOT:PSS e alumínio, representados na figura 3.14.

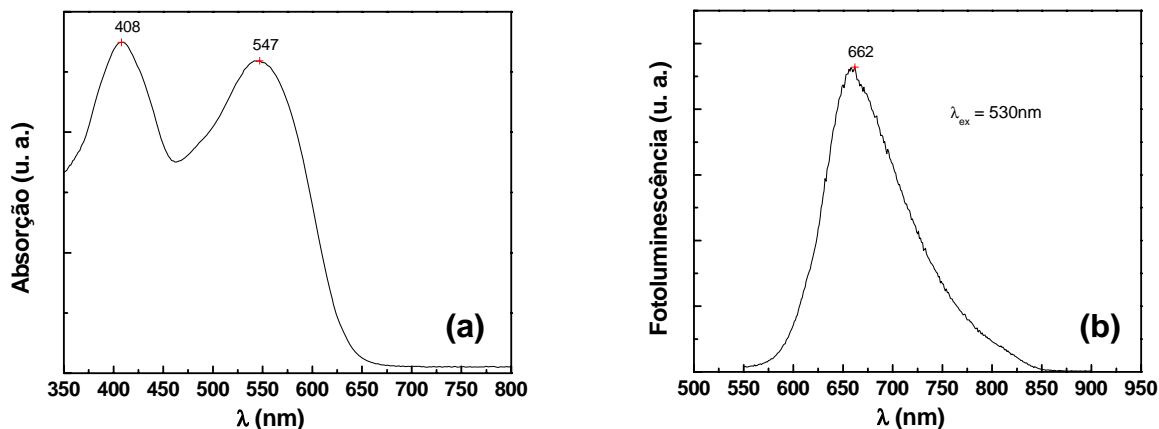


Figura 3.13 – Espectros de absorção (a) e fotoluminescência (b) para o polímero PFTBT em solução de clorobenzeno.

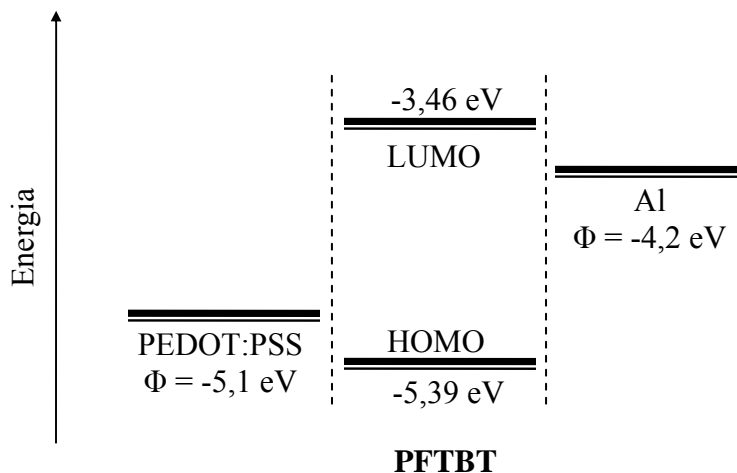


Figura 3.14 – Diagrama de níveis de energia para o polímero PFTBT indicando os níveis HOMO e LUMO e os eletrodos de PEDOT:PSS e Al com seus respectivos valores de função trabalho.

Dispositivos monocamada: FTO/PEDOT/PFTBT/Al

Os dispositivos monocamada foram montados na estrutura sanduíche (FTO/PEDOT/polímero/Al) com quatro espessuras médias dos filmes de PFTBT depositados por centrifugação: 30, 60, 100 e 120 nm. O polímero PEDOT:PSS (Bayer) é

solúvel em água e é depositado por centrifugação sobre o FTO a uma velocidade de rotação de 5000 rpm, gerando filmes com espessuras médias de 100 nm. Em seguida, passa por um processo de aquecimento à 100°C, a vácuo, durante 15 minutos para que todo solvente seja evaporado. O eletrodo de alumínio é evaporado a vácuo, formando filmes com espessuras entre 50 e 60 nm.

A figura 3.15 mostra os resultados de eficiência quântica externa (*IPCE*) para os dispositivos monocamda em quais os filmes de PFTBT foram obtidos por centrifugação. Junto a estes resultados encontra-se o espectro normalizado de absorção (representado por uma linha pontilhada) para um filme de PFTBT.

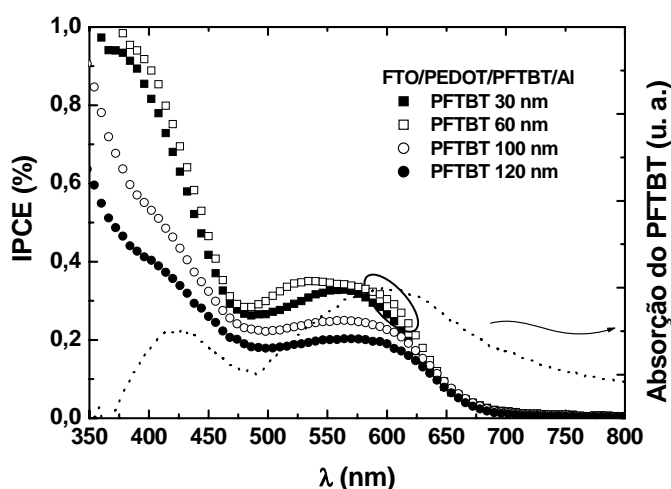


Figura 3.15 – Resultados de *IPCE* para dispositivos monocamda com espessura do PFTBT de 30 nm (quadrados fechados), 60 nm (quadrados abertos), 100 nm (círculos abertos) e 120 nm (círculos fechados). No mesmo gráfico o espectro normalizado de absorção para um filme de PFTBT é representado (linha pontilhada).

O valor máximo de *IPCE* para a luz visível (em 550 nm, por exemplo) para a amostra cuja espessura do PFTBT é de 60 nm, é de 0,34%. Este valor é comparável e muito próximo ao valor de eficiência encontrado para um dispositivo monocamda feito com o polímero comercial P3HT (~ 40 nm) e com os mesmos eletrodos utilizados neste trabalho (FTO/PEDOT:PSS e Al) [14]. Em dispositivos monocamada, a eficiência é

baixa devido a região ativa estar próxima ao nodo da intensidade de luz, ou seja, próxima ao eletrodo de alumínio (figura 1.19 do Capítulo 1).

Os valores de *IPCE* encontram-se localizados em duas regiões do espectro e concordam com a absorção do polímero. Na primeira região (em torno de 400 – 490 nm), observa-se que o valor de *IPCE* é maior quando comparado à região de maior absorção. Entretanto, este valor está associado à absorção de luz nesta faixa de energia (λ curtos) pelo eletrodo de FTO, criando cargas que contribuem para a foto-corrente, além de diminuir a quantidade de luz que chega à região de dissociação dos éxcitons (próxima ao eletrodo de Al) e forneça valores um pouco mais altos de *IPCE* (ver equação 1.8, sessão 1.3). Desta maneira, a contribuição de absorção pelo polímero e geração de foto-corrente nesta região do espectro torna-se mascarada, devido aos valores de eficiência serem muito baixos. Entre 500 e 680 nm aproximadamente, encontram-se os resultados de eficiência para a região de maior absorção do polímero. À medida que a espessura do filme torna-se maior, há uma diminuição nos valores de *IPCE*, com exceção das amostras cujo polímero apresenta espessuras de 30 nm (quadrados fechados) e 60 nm (quadrados abertos), onde os valores para eficiência são comparáveis. A diminuição da eficiência com o aumento da espessura está associada ao fenômeno de filtro, induzindo recombinação das cargas geradas pela absorção do polímero ao longo da camada ativa devido ao baixo comprimento de difusão do éxciton.

Para espessuras iguais e maiores que 60 nm, nota-se um “alargamento” nos espectros de eficiência com um ombro em torno de 600 nm (região circulada na figura 3.15), indicando uma melhor organização do filme e, conseqüentemente, melhor foto-corrente. Para a amostra de 30 nm isto não é observado, indicando um filme mais amorfo. A mudança da morfologia de filmes de polímeros conjugados com o aumento da espessura foi observada por T. Granlund e colaboradores [36]. Medidas de fotoluminescência e absorção apresentaram um deslocamento para comprimento de onda maiores (deslocamento para o vermelho) com o aumento da cristalização dos filmes. Adicionalmente, simulações e medidas experimentais mostraram que a cristalização dos filmes inicia-se de “cima para baixo”, isto é, do topo do filme e não a partir do substrato onde o polímero é depositado. Assim, acredita-se que para amostras com espessuras em

torno de 30 nm, a formação de filmes leva a uma estrutura amorfa, enquanto que para amostras com 60 nm ou mais, o processo de cristalização já pode ser observado.

A análise da morfologia da superfície dos filmes através de microscopia de força atômica (AFM) indica uma diminuição na rugosidade com o aumento da espessura e a formação de filmes mais homogêneos. A figura 3.16 mostra imagens feitas em modo contato para amostras com espessuras de 30 nm (a), 60 nm (b) e 120 nm (c).

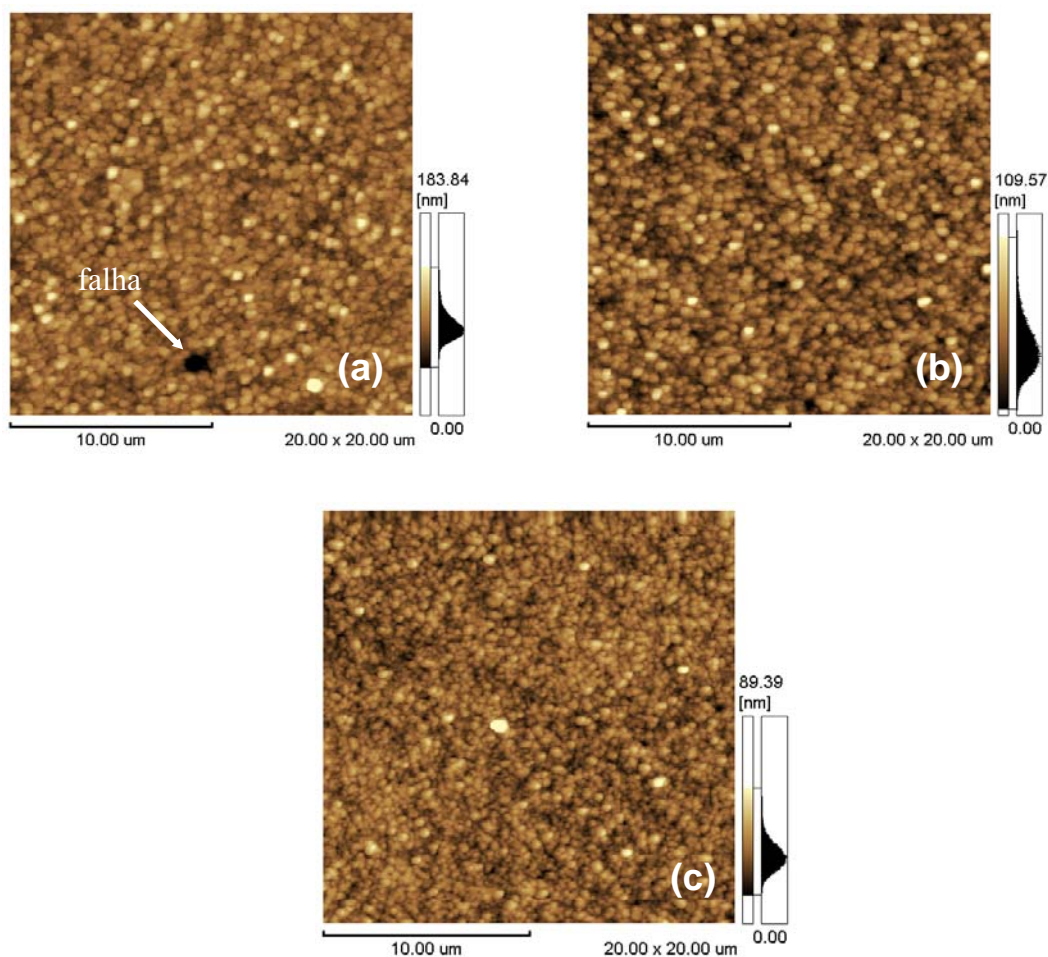


Figura 3.16 – Morfologia da superfície de filmes de PFTBT depositados sobre substratos de FTO/PEDOT com espessuras de 30 nm (a), 60 nm (b) e 120 nm (b). O aumento de espessura dos filmes indica uma diminuição da rugosidade.

Os valores de rugosidade média quadrática (RMS) extraídos das imagens de AFM em áreas $20 \times 20 \mu\text{m}$ foram de 23, 16 e 11 nm para as amostras de 30, 60 e 120 nm de espessura, respectivamente. A rugosidade de filmes muito finos segue o padrão morfológico do substrato e estes podem apresentar descontinuidades em sua formação (fig. 3.16a). O tamanho dos grãos diminui à medida que a espessura aumenta, indicando estruturas mais “empacotadas”, como pode ser observado na figura 3.16c. Deste modo, a análise das morfologias de superfície sugere, de modo geral, que os filmes tornam-se mais homogêneos e organizados com o aumento da espessura. Porém, análises do contraste de fase, feitas em modo dinâmico no AFM, poderão comprovar a existência de regiões mais organizadas e sustentar a hipótese da melhora em eficiência em certos comprimentos de onda.

Os valores semelhantes (e um pouco mais baixos para a amostra de 30 nm) em eficiência de foto-conversão, podem ser justificados também através das características elétricas dos dispositivos. A figura 3.17 mostra a comparação entre os comportamentos $J \times V$ em escala semi-log para filmes de PFTBT com 30, 60 e 120 nm de espessura, dispostos entre eletrodos de FTO/PEDOT e Al.

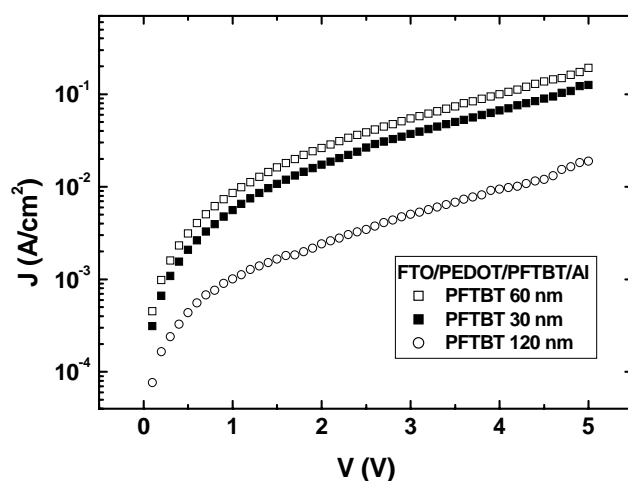


Figura 3.17 – Comportamento $J \times V$ para dispositivos monocamada FTO/PEDOT/PFTBT/Al, com espessuras do PFTBT de 30 nm (quadrados fechados), 60 nm (quadrados abertos) e 120 nm (círculos abertos).

Nota-se que a densidade de corrente é maior para a amostra de 60 nm, indicando uma melhor injeção e transporte de cargas no dispositivo. Este fator pode estar associado à formação de um filme mais organizado, como já discutido anteriormente.

Para a amostra de 120nm, o processo de transporte de cargas torna-se debilitado pelo aumento da espessura e, então, o aumento da resistência elétrica do material, fornecendo valores mais baixos para a densidade de corrente elétrica.

Dispositivos mais eficientes utilizando-se o polímero PFTBT podem ser alcançados com a construção da estrutura bicamada, como será visto na próxima sessão.

Dispositivos bicamada: FTO/PEDOT/PFTBT/C₆₀/Al

A construção dos dispositivos bicamada segue o mesmo procedimento descrito na obtenção de amostras monocamada, mas agora com a deposição de C₆₀ antes da evaporação do eletrodo de alumínio. Alguns dispositivos obtidos pela formação de filme por gotejamento também foram analisados. No entanto, não foi possível medir seus respectivos valores, pois o equipamento utilizado para medir espessuras neste caso (AFM) apresenta limitação na determinação de altura topográfica e os filmes obtidos por gotejamento apresentam-se mais espessos (na ordem de alguns micrometros) quando comparados aos filmes obtidos por centrifugação. A espessura dos filmes de C₆₀ foi em média de 30 nm e a espessura do alumínio, 45 nm.

A figura 3.18 mostra os resultados de eficiência quântica externa (*IPCE*) para os dispositivos bicamada variando-se as espessuras dos filmes de PFTBT de 30 a 120 nm. O máximo valor de *IPCE* para amostras com PFTBT de espessura 60 nm foi de 13 % em um comprimento de onda de 550nm. Se compararmos este valor àquele obtido para amostras monocamda (*IPCE* = 0,34 % em 550 nm, PFTBT 60 nm) obtemos um aumento de 40 vezes em eficiência.

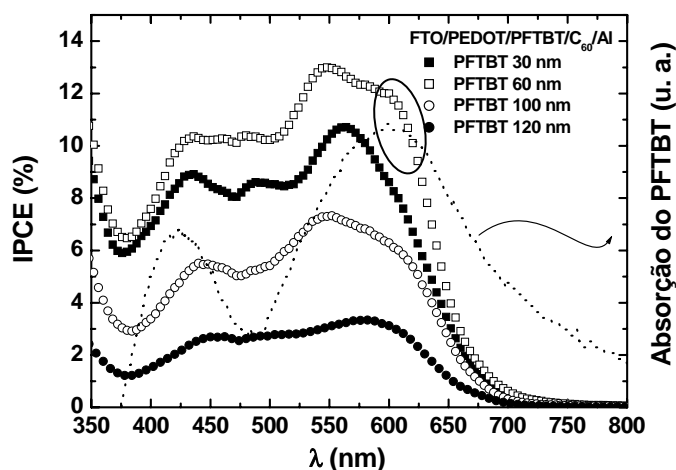


Figura 3.18 – Resultados de *IPCE* para dispositivos bicamada com espessura do PFTBT de 30 nm (quadrados fechados), 60 nm (quadrados abertos), 100 nm (círculos abertos) e 120 nm (círculos fechados). A espessura da camada de C_{60} é de 30 nm.

Este aumento elevado de *IPCE* demonstra que a utilização da camada de fulereno sobre o polímero cria uma interface de dissociação de éxcitons muito eficiente, somada ao transporte de cargas negativas ao eletrodo metálico. Adicionalmente, podemos comparar este valor de eficiência aos valores encontrados em dispositivos bicamada feitos com os mesmos eletrodos e cujo polímero semiconductor utilizado era o P3HT, comercializado pela Aldrich. Neste caso, o valor de *IPCE* foi de 13,5% em 550 nm. Demonstramos assim que os dispositivos fotovoltaicos feitos com PFTBT são tão eficientes quanto àqueles em que o polímero comercial P3HT foi utilizado. A tabela 3.1 resume esta comparação entre o polímero PFTBT e P3HT para estruturas mono e bicamada.

Tabela 3.1 – Comparação de valores de eficiência quântica externa (*IPCE*) para dispositivos fotovoltaicos feitos com o polímero PFTBT e com o polímero comercial P3HT em estruturas mono e bicamada.

<i>IPCE (550 nm)</i>	<i>Monocamada</i>	<i>Bicamada</i>
PFTBT	0,34 %	13 %
P3HT (Aldrich)*	0,30 %	13,5%

* Ref [14]

Observa-se a inversão em eficiência quântica externa para dispositivos com PFTBT de espessura 60 nm (quadrados abertos) e PFTBT de espessura 30 nm (quadrados fechados). O mesmo comportamento é observado em estruturas monocamda e este fato relaciona-se à má formação de filme para espessuras muito finas (veja, por exemplo, a figura 3.16 da morfologia dos filmes). As eficiências em dispositivos PFTBT 100 nm e PFTBT 120 nm são comprometidas pela absorção e geração de éxcitons fora da região de dissociação de cargas, nas interfaces polímero/C₆₀/alumínio.

Comparando os resultados de *IPCE* com o espectro de absorção do PFTBT (linha pontilhada na figura 3.18), nota-se as duas principais contribuições de absorção do polímero nas regiões de 400 – 490 e 500 – 650 aproximadamente. Neste caso a absorção de luz pela camada de FTO torna-se negligenciável para o cálculo da eficiência, pois a quantidade de luz que chega à interface polímero/C₆₀ é aproveitada de maneira muito eficiente. Na região do espectro de baixa absorção do polímero, em torno de 500 nm, nota-se um aumento em eficiência de foto-conversão. Este fato está relacionado à contribuição da absorção óptica da molécula de C₆₀ nesta faixa de energia [37], e que pode levar à formação de cargas que também contribuem para a foto-corrente.

De forma análoga ao caso de dispositivos monocamada, observa-se o alargamento do espectro de absorção em regiões de menor energia, com um ombro em torno de 600nm (região circulada na figura 3.18) para amostras com espessuras iguais a 60 nm e maiores. A análise morfológica apresentada anteriormente dá suporte a este comportamento, indicando que filmes mais espessos tendem a apresentar uma estrutura mais organizada, apresentando novas regiões de absorção e melhorando o transporte de cargas.

Tomemos como exemplo agora, o caso em que dispositivos bicamada foram construídos com filmes de PFTBT obtidos pelo processo de gotejamento de solução, apresentando filmes muito espessos. A figura 3.19 mostra o resultado para *IPCE* de uma amostra bicamada FTO/PEDOT/PFTBT(~ 500 nm)/C₆₀(30 nm)/Al.

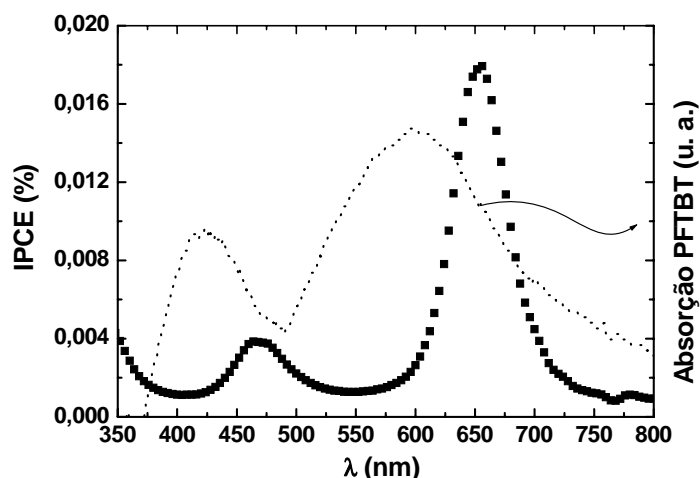


Figura 3.19 – Resultados de *IPCE* para um dispositivo feito com camada ativa de PFTBT produzida por gotejamento de solução.

Os valores de *IPCE* são duas ordens de grandeza mais baixos quando comparados aos resultados obtidos para filmes com espessuras da ordem de até 120 nm. Analogamente aos resultados exibidos acima, o processo de geração de cargas está comprometido pelo aumento de espessura da camada polimérica. O efeito de filtro é bem evidente para estas amostras cujos filmes das camadas ativas são mais espessos. Parte da luz é absorvida fora da região de dissociação dos éxcitons produzindo uma resposta antibática do espectro dinâmico com o espectro de absorção. A região do espectro cujos valores de *IPCE* são mais altos, correspondem exatamente ao início de absorção do polímero (650 nm), e os fótons mais energéticos que não são absorvidos no volume da camada ativa conseguem alcançar a região de dissociação de cargas e contribuem para a foto-corrente (450–500 nm).

A utilização da camada de C_{60} deve ser então cuidadosamente analisada, pois, como vimos acima, os dispositivos feitos na estrutura bicamada, mas com espessuras do polímero da ordem de micrometros, apresentam sua eficiência comprometida pelo efeito de filtro.

Características $J \times V$: efeito fotovoltaico

Os resultados apresentados até aqui mostram a capacidade do dispositivo de converter fótons absorvidos em cargas livres no circuito externo, através da aquisição da foto-corrente em condições de curto circuito, proporcionando valores de eficiência quântica externa. Nesta sessão iremos abordar o comportamento elétrico através de curvas $J \times V$, obtidas com e sem iluminação, para os dispositivos bicamada. Estes resultados fornecem valores da tensão de circuito aberto (V_{OC}), isto é, a diferença de potencial gerada pelo dispositivo quando iluminado, uma das grandezas essenciais para a aplicação destes materiais em células solares.

A figura 3.20 representa as curvas $J \times V$ para dispositivos bicamada compostos pelo polímero PFTBT com quatro espessuras diferentes: 30 nm (a), 60 nm (b), 100 nm (c) e 120 nm (d). Os resultados foram obtidos no escuro (símbolos fechados) e sob iluminação monocromática de 550 nm (símbolos abertos). A tabela 3.2 mostra os parâmetros de densidade de foto-corrente (J_{SC}), tensão de circuito aberto (V_{OC}) e fator de preenchimento (FF) para os quatro dispositivos.

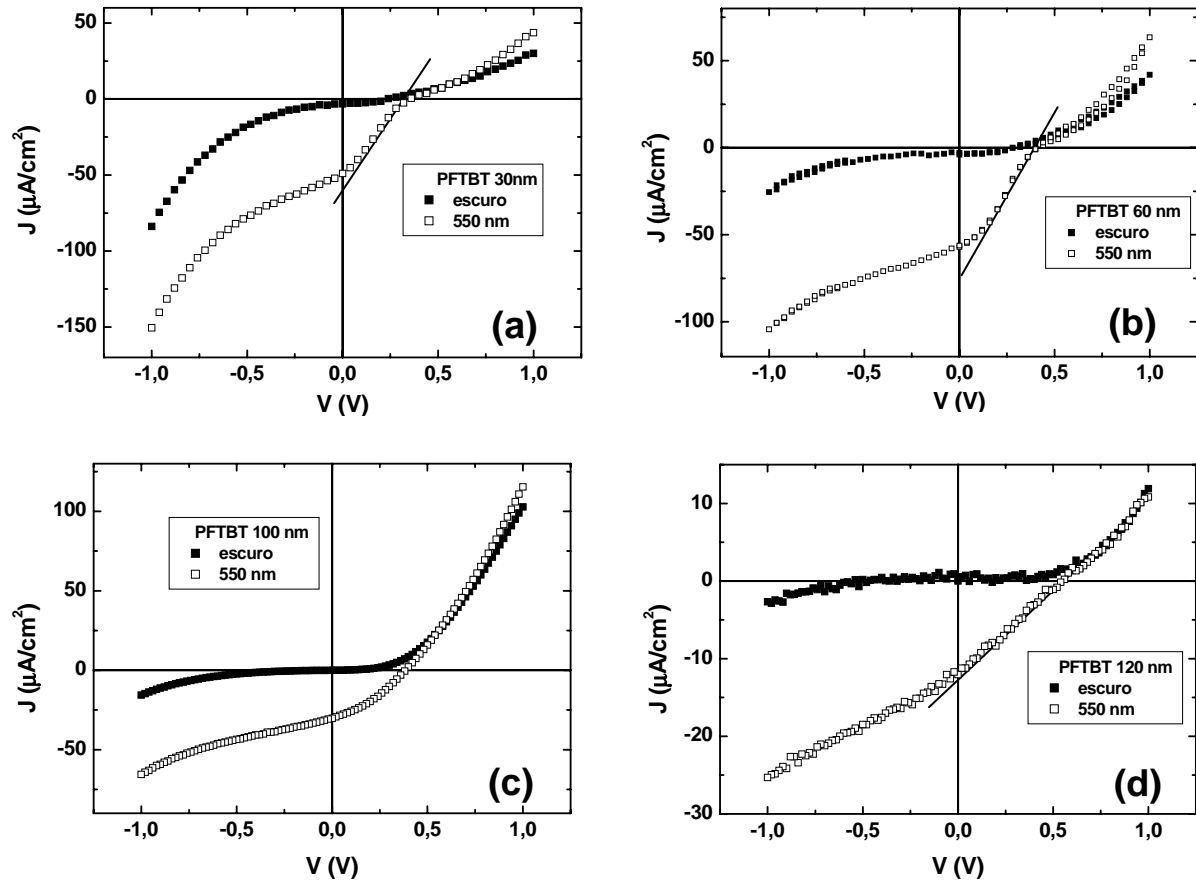


Figura 3.20 – Curvas $J \times V$ para dispositivos bicamada compostos pelo polímero PFTBT com quatro espessuras diferentes: 30 nm (a), 60 nm (b), 100 nm (c) e 120 nm (d). Os resultados foram obtidos no escuro (símbolos fechados) e sob iluminação monocromática de 550 nm (símbolos abertos).

Tabela 3.2 – Relação dos parâmetros fotovoltaicos (J_{SC} , V_{OC} e FF) encontrados para dispositivos bicamada feitos com quatro espessuras diferentes de PFTBT.

PFTBT	$d = 30 \text{ nm}$	$d = 60 \text{ nm}$	$d = 100 \text{ nm}$	$d = 120 \text{ nm}$
$J_{SC} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	49,0	56,2	30,2	12,1
$V_{OC} (\text{V})$	0,36	0,40	0,38	0,54
$FF (\%)$	0,22	0,31	0,34	0,26

Ao observarmos os valores de J_{SC} e V_{OC} , nota-se que estes são maiores para o dispositivo cuja espessura do PFTBT é de 60 nm, concordando com os valores de eficiência quântica externa.

O comportamento elétrico na figura 3.20a, sustenta a hipótese do filme apresentar estrutura amorfa, dificultando o transporte de cargas e apresentando baixos valores para densidade de corrente. Após analisadas as características fotovoltaicas para luz monocromática em relação às espessuras do polímero PFTBT, simulações em luz branca foram realizadas para dispositivos bicamada com PFTBT de espessura 60 nm, os quais apresentaram valores maiores de J_{SC} e V_{OC} sob iluminação de 550 nm, como visto anteriormente. A figura 3.21 mostra as características fotovoltaicas para um dispositivo sob iluminação de luz branca com intensidade de 100 mW/cm^2 , a qual corresponde à 1 Sol.

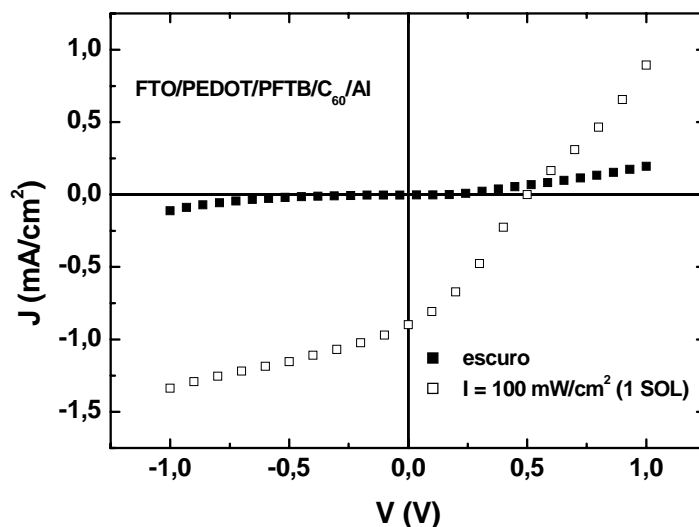


Figura 3.21 – Curvas $J \times V$ para um dispositivo bicamada com espessura do polímero PFTBT de 60 nm e a espessura do C_{60} de 30 nm. Os valores de J_{SC} e V_{OC} obtidos sob iluminação branca com intensidade de 100 mW/cm^2 (1 Sol) foram de $0,89 \text{ mA/cm}^2$ e $0,5 \text{ V}$.

Os valores de J_{SC} e V_{OC} obtidos para este caso foram de $0,89 \text{ mA/cm}^2$ e $0,5 \text{ V}$, fornecendo um FF de 31,8% e uma eficiência de conversão de potência (η) de 0,43%. Em um trabalho recente, o valor de eficiência de conversão de potência encontrado foi de 1,19% [38] para dispositivos bicamada utilizando-se de um polímero não comercial,

P3HTV (síntese descrita em [39]) e C_{60} como camada ativa. Neste caso, a espessura do polímero era de 23 nm e a de C_{60} , 40 nm. Os eletrodos utilizados foram ITO/PEDOT:PSS com uma camada de pentaceno e BCP/Al. Este resultado de eficiência de 1,19% no entanto, corresponde a um dispositivo onde a camada orgânica passou por tratamento térmico a 170°C e com uma camada de pentaceno de 50 Å depositada antes da camada ativa. Se compararmos os resultados para um dispositivo feito à temperatura ambiente (~ 25°C), como no nosso caso, este valor de eficiência de conversão de potência cai para 0,18%, apresentando um valor para J_{SC} de 2 mA/cm² e V_{OC} de 0,23 V. Assim, os dispositivos feitos com o polímero PFTBT neste trabalho, apresentam valores de V_{OC} em torno de duas vezes maior (0,5 V) e eficiência de conversão de potência (η) um pouco mais que o dobro (0,43 %) em relação àquele trabalho. A tabela 3.3 sumariza a comparação entre os dispositivos bicamada feitos com PFTBT/ C_{60} e os resultados mais recentes encontrados na literatura para dispositivos bicamada feitos com polímero não comercial e C_{60} .

Tabela 3.3 – Comparação dos parâmetros fotovoltaicos entre dispositivos bicamada feitos com PFTBT/ C_{60} e resultados recentes encontrados na literatura para um polímero não comercial e C_{60} .

<i>Dispositivo bicamada</i>	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF (%)	η (%)
PFTBT(60nm)/ C_{60} (30nm)	0,89	0,5	31,8	0,43
P3HTV(23nm)/ C_{60} (40nm)[38]	2,0	0,23	17	0,18

Os dispositivos feitos com PFTBT foram construídos de maneira simples, sem a adição de camadas extras para o bloqueio de elétrons ou buracos nos eletrodos de alumínio e PEDOT:PSS, respectivamente. Assim, acredita-se que dispositivos ainda mais eficientes possam ser fabricados com a otimização da espessura das camadas, alteração da morfologia e modificação dos eletrodos.

A figura a seguir mostra a dependência da tensão de circuito aberto e da densidade de corrente de curto circuito com a intensidade luminosa (I) para os dispositivos bicamada discutidos nesta sessão. Os valores de J_{SC} variam linearmente com

a intensidade de luz e tendem a saturar alcançando um regime de corrente limitada por carga espacial. Os valores de V_{OC} aumentam de forma logarítmica até um valor limite de intensidade de luz e tendem a saturar.

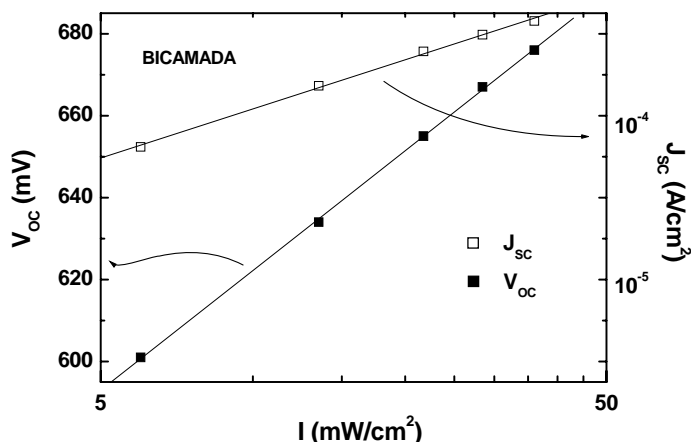


Figura 3.22 – Dependência da tensão de circuito aberto V_{OC} (quadrados fechados), e a densidade de corrente de curto circuito J_{SC} com a intensidade de luz (I).

Na sessão seguinte iremos discutir a arquitetura de heterojunção de volume em dispositivos fotovoltaicos feitos com o polímero PFTBT e a molécula PCBM, a qual tem a mesma função que a molécula C_{60} (aceitadora de elétrons) e pode ser misturada à solução do polímero.

Dispositivos heterojunção: FTO/PEDOT/PFTBT:PCBM/Al

As camadas ativas para esta estrutura foram feitas com a mistura do polímero PFTBT e a molécula PCBM nas proporções em massa de 1:1/2, 1:1, 1:2, 1:3 e 1:4 (polímero : PCBM) em soluções de clorofórmio mantendo a concentração de 5 mg/mL. Os eletrodos mantiveram-se os mesmos como nos casos discutidos anteriormente.

A eficiência quântica externa (*IPCE*) está representada pela figura 3.23 para os dispositivos feitos com a mistura do polímero PFTBT e diferentes quantidades de PCBM, nas proporções de 1:1/2 a 1:4. A absorção normalizada de um filme de PFTBT encontra-se no mesmo gráfico (linha pontilhada).

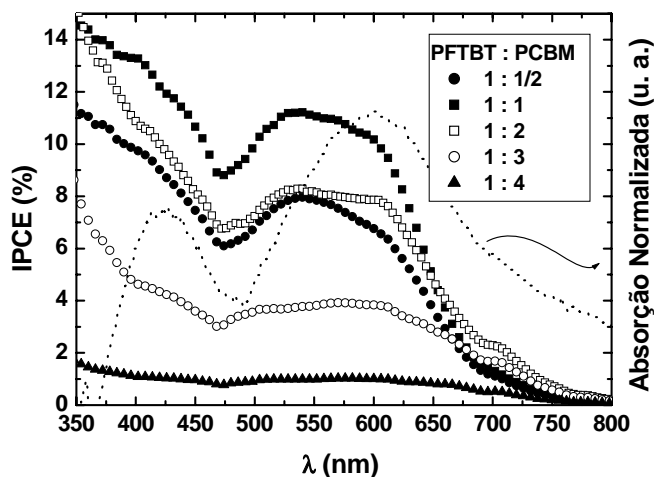


Figura 3.23 – Resultados de *IPCE* para dispositivos heterojunção nas proporções (PFTBT:PCBM): 1:1/2 (círculos fechados), 1:1 (quadrados fechados), 1:2 (quadrados abertos), 1:3 (círculos abertos) e 1:4 (triângulos fechados).

Os valores de *IPCE* indicam a melhor proporção PFTBT:PCBM de 1:1, com 11% em 550 nm, por exemplo. O espectro de eficiência concorda com a absorção do polímero. Os valores um pouco maiores na primeira região de absorção podem estar relacionados à foto-condutividade da molécula de PCBM, contribuindo para o aumento da foto-corrente e da eficiência quântica externa.

Características $J \times V$

A figura 3.24 mostra os resultados para curvas as características $J \times V$ obtidas no escuro e sob iluminação monocromática de 550 nm para dispositivos feitos com as proporções de 1:1/2 e 1:3 (PFTBT:PCBM).

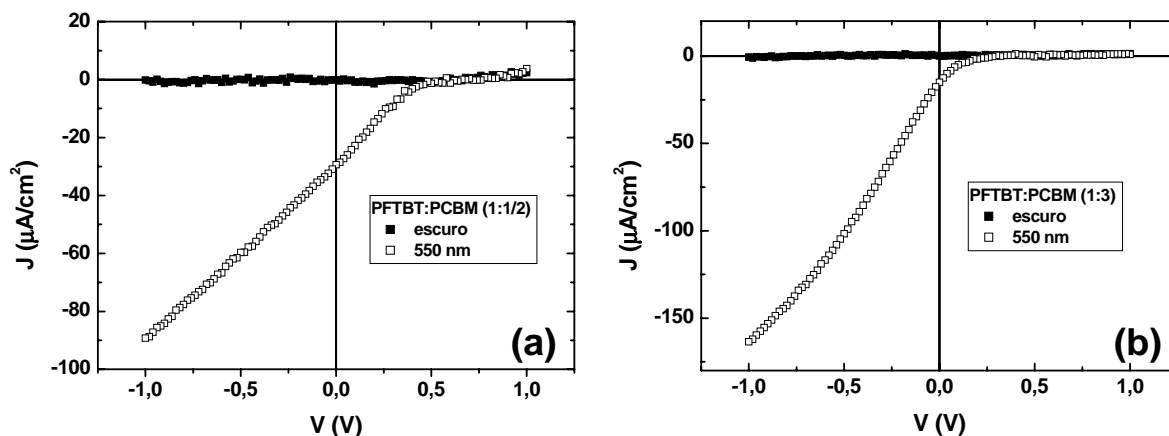


Figura 3.24 – Curvas $J \times V$ para dispositivos heterojunção compostos pela mistura do polímero PFTBT e PCBM nas proporções de 1:1/2 (a) e 1:3 (b), no escuro (símbolos fechados) e sob iluminação monocromática de 550 nm (símbolos abertos).

Os resultados para tensão de circuito aberto e densidade de corrente de curto circuito foram 0,48 V e $29,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para o dispositivo 1:1/2, fornecendo um fator de preenchimento de 21,6%. Para o dispositivo 1:3, os valores encontrados foram 0,26 V e $15,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, gerando um valor de apenas 6,4% para o fator de preenchimento. Observamos que à medida que a quantidade de PCBM aumenta no dispositivo, este perde suas características fotovoltaicas apresentando baixos valores para V_{OC} , J_{SC} e FF . Um dos fatores envolvidos nesta situação é a diminuição de luz absorvida pelo polímero nos casos extremos das misturas 1:3 e 1:4. O polímero perde espaço físico com o aumento da inserção de PCBM. Este fato relaciona-se também à miscibilidade dos materiais misturados neste tipo de heterojunção na camada ativa. Assim, estudos da morfologia das misturas são extremamente relevantes para análise do comportamento óptico e elétrico dos dispositivos.

O formato das respostas elétricas sob iluminação mostra que o aumento de PCBM nas amostras induz à formação de canais condutores de um eletrodo a outro, reduzindo a diferença de potencial, ou seja, o campo elétrico interno, necessário para a dissociação dos éxcitons. Desta maneira, o comportamento fotovoltaico é minimizado pelo baixo valor de V_{OC} . A figura 3.25 mostra um esquema de um dispositivo de heterojunção com grandes quantidades do material aceitador de elétrons formando canais condutores de um eletrodo a outro.

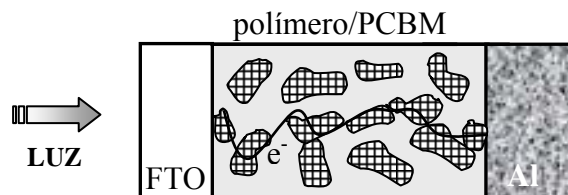


Figura 3.25 – Esquema de um dispositivo fotovoltaico em estrutura de heterojunção. O aumento do material aceitador dentro da camada ativa pode gerar caminhos contínuos de condução das cargas de um eletrodo a outro.

As simulações feitas sob luz branca com intensidade de 30 mW/cm^2 (equivalente à 1/3 de Sol) geraram resultados para eficiência de conversão de potência que variaram entre 10^{-3} e $1,34 \times 10^{-2} \%$, ou seja, uma ordem de grandeza inferiores às eficiências encontradas em dispositivos bicamada. Considerando o comportamento das curvas $J \times V$ para estas amostras em estrutura heterojunção, nota-se uma diminuição do campo elétrico interno (formato $J \times V$ para um resistor), necessário para o processo da dissociação de cargas e geração de foto-corrente. Aliado a este fato ocorre a diminuição da tensão de circuito aberto nos fotodiodos. Assim, com o objetivo de melhorarmos os parâmetros fotovoltaicos para células feitas com misturas PFTBT:PCBM, uma quarta estrutura foi desenvolvida, chamada “estrutura mista”, que consiste na fusão das arquiteturas em bicamada e de heterojunção. Os dispositivos então foram construídos pela deposição de uma camada da mistura PFTBT:PCBM (1:1) sobre o primeiro eletrodo de FTO/PEDOT e, em seguida, pela deposição de uma camada de C_{60} antes da evaporação do eletrodo de alumínio. Desta maneira, a camada de fulereno atua como bloqueadora de buracos pela diferença de energia entre os materiais e melhora o transporte de elétrons, mantendo o campo elétrico necessário para a dissociação dos éxcitons (figura 3.26). A figura 3.27 mostra a comparação da resposta elétrica (sem iluminação) para um dispositivo feito em estrutura heterojunção e um dispositivo feito com uma camada de C_{60} antes do eletrodo metálico (estrutura mista).

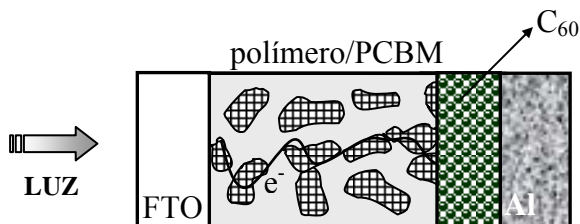


Figura 3.26 – Esquema para um dispositivo fotovoltaico fabricado em estrutura mista. A camada de C_{60} evita o contato direto do PCBM no eletrodo de alumínio.

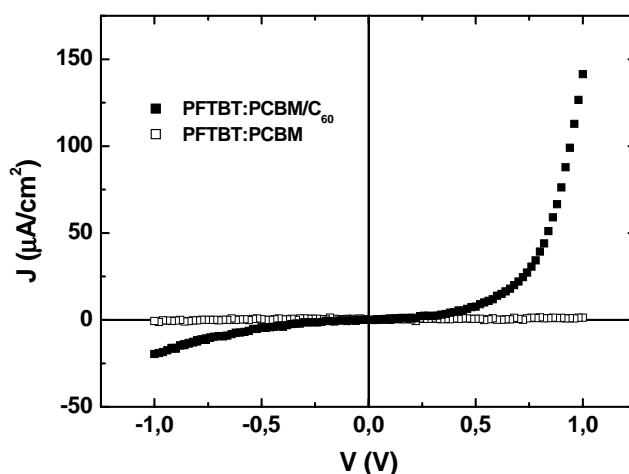


Figura 3.27 – Comparação da resposta elétrica (sem iluminação) entre dispositivos em estrutura heterojunção (PFTBT:PCBM) (símbolos abertos) e estrutura mista (PFTBT:PCBM/ C_{60}) (símbolos fechados). A camada de C_{60} atua como bloqueadora de buracos e melhora o transporte de elétrons mantendo o campo elétrico necessário para a dissociação dos éxcitons.

Através deste resultado mostrado na figura acima, nota-se uma melhora visível nas propriedades elétricas de injeção e transporte de cargas para o dispositivo construído na estrutura mista. As medidas de eficiência quântica externa (*IPCE*) revelam também uma performance melhor para o dispositivo construído nesta estrutura. Houve um aumento de 11% (em 550 nm, por exemplo) para 14,5% de *IPCE* para o dispositivo em estrutura mista, considerando o mesmo comprimento de onda (figura 3.28).

Observando a região entre aproximadamente 470 – 500 nm do espectro de eficiência, nota-se uma diferença no formato da curva de *IPCE* entre as duas estruturas. O

dispositivo feito com uma camada de C_{60} antes do eletrodo de Al (símbolos fechados) apresenta um “alargamento” no espectro, o qual pode ser explicado pela contribuição da absorção de luz pela camada de C_{60} neste intervalo de energia [37] (região circulada na figura 3.28).

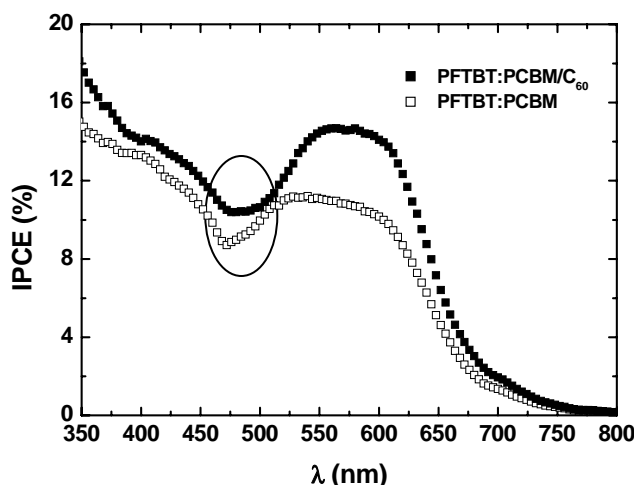


Figura 3.28 – Comparação de *IPCE* para dispositivos feitos em estrutura heterojunção (símbolos abertos) e dispositivos feitos em estrutura mista (símbolos fechados). Um aumento de 11% para 14,5% de *IPCE* é observado para a estrutura mista (550 nm).

Características $J \times V$: efeito fotovoltaico

Os dispositivos em estrutura mista foram submetidos a medidas elétricas sob incidência de luz branca ($I_0 = 30 \text{ mW/cm}^2$, correspondendo a 1/3 de Sol) a fim de se obter os parâmetros fotovoltaicos. O resultado está representado pela figura 3.29a e pode ser comparado aos resultados encontrados para um dispositivo em estrutura bicamada caracterizado nas mesmas condições (fig. 3.29b). Os valores de J_{SC} e V_{OC} obtidos para a estrutura mista foram de $0,44 \text{ mA/cm}^2$ e 650 mV , fornecendo um *FF* de 24,7 % e uma eficiência de conversão de potência (η) de 0,25 %.

Comparando este resultado com outro obtido para amostras em estrutura bicamada, nota-se que a densidade tensão de circuito aberto foi de 50 mV menor para

este caso e houve uma diminuição no valor da eficiência de conversão de potência (para amostras bicamada era de 0,31 %).

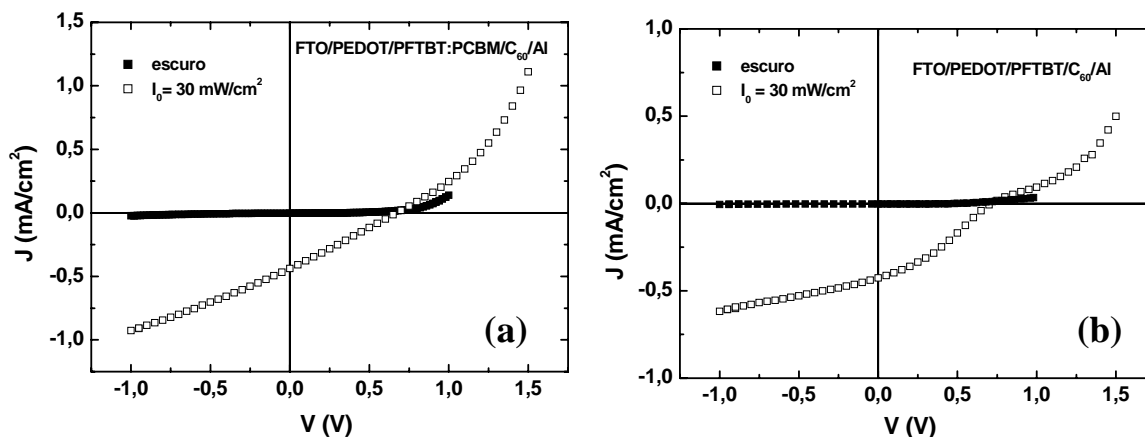


Figura 3.29 – Curvas $J \times V$ para um dispositivo em estrutura mista (camada ativa PFTBT:PCBM/C₆₀) (a) e a comparação para um dispositivo em estrutura bicamada (PFTBT/C₆₀) (b). Os valores de J_{SC} e V_{OC} obtidos sob iluminação branca com intensidade de 30 mW/cm² foram de 0,44 mA/cm² e 0,65 V para a estrutura mista e de 0,89 mA/cm² e 0,7 V para a estrutura bicamada.

Esperava-se, no entanto, que a eficiência do dispositivo nesta estrutura fosse melhor devido ao aumento de interfaces de dissociação de éxcitons, geradas pela mistura PFTBT:PCBM, e pela camada de C₆₀ atuando como transportadora de elétrons e mantendo o campo elétrico interno no dispositivo. Nota-se, porém, que o comportamento elétrico da curva sob iluminação tende a uma resposta linear da densidade de corrente pela tensão aplicada, observado também pelo fator de preenchimento ($FF = 24,7\%$).

Este baixo valor de eficiência encontrado para amostras em estrutura mista comparado à eficiência para dispositivos bicamada pode ser analisado através da taxa de geração de éxcitons (G) e a probabilidade de dissociação de cargas, como será visto a seguir.

Taxa de geração de éxcitons (G) e probabilidade de dissociação de cargas

A foto-corrente em sistemas que envolvem a mistura de polímeros conjugados e fulerenos é dominada pela eficiência da dissociação dos pares elétron-buraco (e-h) nas interfaces doador-aceitador. Devido aos baixos valores da constante dielétrica para os materiais orgânicos (ϵ_r , tipicamente de 2 a 4), estes pares são fortemente ligados pela interação de Coulomb, com energias de ligação da ordem alguns elétron-volt. A geração de foto-corrente, no entanto, depende da dissociação destes pares em portadores de carga livres antes que o processo de recombinação ocorra. A análise do comportamento elétrico das células sob iluminação pode trazer informações sobre a taxa de formação de éxcitons, assim como determinar a probabilidade de dissociação destas cargas em portadores livres [40,41,42].

Consideremos a densidade de foto-corrente dada por:

$$J_f = J_L - J_E \quad (3.1)$$

onde J_L é a densidade de corrente adquirida sob iluminação e J_E é a densidade de corrente obtida no escuro.

A tensão de compensação (V_0) é determinada quando $J_F = 0$ (ou seja, $J_L = J_E$) e a diferença entre V_0 e a tensão aplicada (V) nos fornece o valor da tensão efetiva (V_{ef}):

$$V_{ef} = V_0 - V \quad (3.2)$$

O comportamento de J_f versus V_{ef} geralmente apresenta dois regimes distintos, como exemplificado na figura 3.30 [40]. Para baixas tensões efetivas ($< 0,1$ V) a foto-corrente aumenta linearmente com V_{ef} e tende a saturar. Para tensões maiores (> 1 V) a foto-corrente aumenta com a tensão aplicada. Na mesma figura encontramos um gráfico mostrando a tensão de circuito aberto (V_{OC}) e a tensão de compensação (V_0).

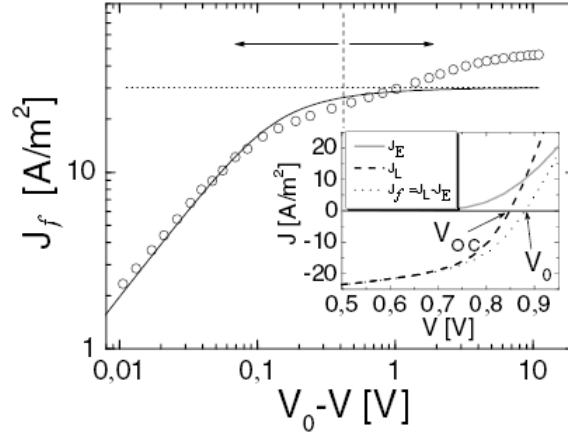


Figura 3.30 – Curva característica $J_f \times V_{ef}$ em temperatura ambiente para um dispositivo OC₁C₁₀-PPV:PCBM 20:80 com espessura de 120 nm de camada ativa [40].

Consideremos a situação em que a recombinação de cargas livres assim como efeitos de carga espacial possam ser negligenciados. Neste caso, o campo interno no dispositivo é dado por:

$$E = \frac{(V_0 - V)}{L} \quad (3.3)$$

onde V é a tensão aplicada e L é a espessura da camada ativa. Sem recombinação, a corrente extraída no circuito externo é dada por:

$$J_f = qGL \quad (3.4)$$

onde q é a carga elétrica fundamental e G é a taxa de geração de éxcitons. Assim, na condição de não haver recombinação das cargas, J_f é independente de V . No regime de saturação da foto-corrente, temos o valor máximo da geração de éxcitons representado por G_{max} e a corrente de saturação (J_{sat}) é dada por:

$$J_{sat} = qG_{max}L \quad (3.5)$$

Nesta situação, todos os pares e-h gerados são separados em cargas livres e consequentemente G_{max} é apenas governado pela quantidade de fótons absorvidos. A probabilidade de dissociação dos éxcitons pode ser obtida através da densidade de foto-corrente normalizada, ou seja, (J_f / J_{sat}) . Geralmente este valor é obtido em condições de curto circuito, fazendo $V = 0$ V.

Para os dispositivos estudados nesta sessão em estrutura mista comparado a uma estrutura bicamada (FTO/PEDOT/PFTBT 100 nm/ C_{60} 60 nm/Al), estimamos os valores para G_{max} e calculamos a propabilidade de dissociação dos éxcitons. A figura 3.31 mostra o comportamento da densidade de foto-corrente pela tensão efetiva para as duas estruturas analisadas.

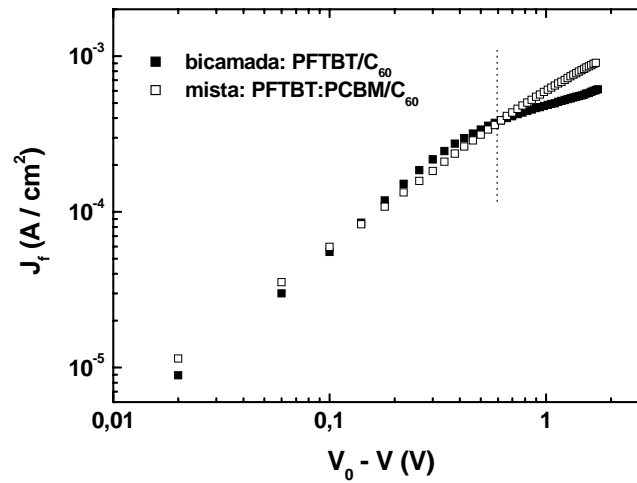


Figura 3.31 – Curvas características $J_f \times V_{ef}$ para dispositivos feitos em estrutura bicamada (símbolos fechados) e estrutura mista (símbolos abertos).

A reta pontilhada na figura 3.31 serve como um guia para delimitar os dois regimes de foto-corrente. Para o dispositivo bicamada (quadrados fechados) nota-se uma tendência de saturação, o que não ocorre para o dispositivo em estrutura mista. Neste caso, estimamos o valor de G_{max} para a foto-corrente (J_{sat}) em 1 V para os dois dispositivos e consideramos uma espessura de 100 nm para as camadas ativas. Utilizando a equação 3.5, obtivemos os valores de 3,0 e $3,7 \times 10^{26} / m^3.s$ para a taxa máxima de

geração de éxcitons nas estruturas bicamada e mista, respectivamente. Em condições de curto circuito, calculamos a probabilidade de dissociação das cargas obtendo os valores de 88% em dispositivos bicamada e apenas 72% para dispositivos em estrutura mista. Observa-se então, que, apesar de a taxa de geração de éxcitons ser maior para o dispositivo em estrutura mista, a probabilidade de dissociação destas cargas é inferior ao dispositivo bicamada. A tabela 3.4 mostra a comparação entre as duas estruturas analisadas para a taxa máxima de criação de éxitons e a respectiva probabilidade de dissociação das cargas.

Tabela 3.4 – Comparação da taxa máxima de geração de éxcitons (G_{max}) e a probabilidade de dissociação das cargas (P) para as estruturas mista e bicamada.

<i>Estrutura</i>	$G_{max} (10^{26}/m^3.s)$	$P (\%)$
Bicamada	3,0	88
Mista	3,7	72

Estas aproximações indicam o aumento na geração de éxcitons em estruturas de heterojunção. No entanto, a falta de campo interno necessário à dissociação das cargas e os fenômenos de recombinação comprometem a eficiência da célula, comprovada pela baixa probabilidade de dissociação dos éxcitons em cargas livres.

As células fotovoltaicas orgânicas mais eficientes produzidas até o presente são do tipo heterojunção de volume baseadas na mistura de polímeros semicondutores como o P3HT e derivados de fulereno, como a molécula PCBM. A necessidade de misturar os dois componentes está baseada na idéia de que o comprimento de difusão do éxciton em polímeros como o P3HT é da ordem de apenas 10 nm. Assim, os materiais devem ser misturados de maneira a formar estruturas nesta escala dimensional para dissociar, de maneira eficiente, os éxcitons em cargas livres. Porém, A. L. Ayzner e colaboradores [43], mostraram recentemente que a geometria de heterojunção de volume não é necessária para altos valores de eficiência, e estruturas feitas em bicamada de P3HT/PCBM com interfaces planas podem ser tão eficientes quanto células de heterojunção fabricadas com os mesmos materiais. Eles acreditam que os dispositivos bicamada polímero/fulereno oferecem diversas vantagens sobre dispositivos de

heterojunção de volume, incluindo a redução nos processos de recombinação e um grau muito maior de controle sobre as propriedades dos componentes individuais e interfaces durante a fabricação do dispositivo.

Neste trabalho, demonstramos que os dispositivos bicamada feitos com PFTBT e C₆₀ apresentaram-se um pouco mais eficientes quando comparados aos de heterojunção (PFTBT:PCBM). Este é mais um indicativo de que dispositivos bicamada podem ser tão ou senão mais eficientes quanto dispositivos de heterojunção de volume.

Conclusões

Os dispositivos fotovoltaicos feitos com o politiofeno (PT) em estrutura monocamada apresentaram resultados em torno de 5% para eficiência de foto-conversão. Este resultado é alto quando comparamos dispositivos feitos com somente um material compondo a camada ativa. Uma das explicações para este bom desempenho é o processo de produção da camada por eletroquímica, que pode gerar estruturas mais organizadas, melhorando o processo de transporte de cargas dentro do material. As respostas simbáticas e antibáticas do espectro dinâmico com a absorção do politiofeno revelam que a região ativa para a dissociação das cargas encontra-se próxima ao eletrodo de alumínio, onde é formada uma camada de depleção devido à formação de dipolos na interface. Medidas da capacitância nesta região determinam o potencial intrínseco na camada polimérica e indicam que o valor encontrado para a tensão de circuito aberto é em torno da diferença de função trabalho do alumínio e o nível LUMO do polímero. Os resultados levaram à aplicação dos dispositivos monocamada em matrizes de detecção posicional, com a vantagem de se fazer a litografia das linhas/colunas simultaneamente ao processo de deposição do polímero. O método eletroquímico também apresenta a vantagem econômica por não desperdiçar material durante a deposição dos filmes poliméricos.

A caracterização óptica e elétrica de um novo derivado de tiofeno (PFTBT) indica que este é um bom candidato em termos de conversão de energia solar. Os parâmetros fotovoltaicos encontrados para uma estrutura PFTBT/C₆₀ foram de 0,5 V, 31,8% e 0,43% para a tensão de circuito aberto, fator de preenchimento e eficiência de conversão de

potência, respectivamente, quando o dispositivo foi iluminado a 100 mW/cm^2 (1 Sol). Estes valores superam em 2 vezes para a tensão de circuito aberto, e mais que o dobro para a eficiência de conversão de potência, os resultados encontrados recentemente na literatura para dispositivos feitos com polímero não-comercial e C_{60} . A construção de uma estrutura mista de heterojunção no volume com o uso de PCBM e uma camada de C_{60} indica que o número de éxcitons gerados é maior para esta estrutura. Porém, a probabilidade de dissociação destes éxcitons é menor na estrutura mista. Isto se deve ao fato de neste caso haver maior recombinação de cargas e menor campo necessário à dissociação dos éxcitons em cargas livres. Assim, a estrutura bicamada demonstra ser mais eficiente em termos de conversão de energia.

A análise dos espectros dinâmicos, principalemnte para estruturas monocamada e bicamada, indicam que a formação do filme de PFTBT desempenha um papel importante nas eficiências de foto-conversão. Para amostras contendo filmes com espessura de 30 nm, a resposta espectral indica a formação de filme amorfo. Para amostras com espessuras de 60, 100 e 120 nm, há o aparecimento de uma região de eficiência deslocada para o vermelho. Isto indica que nestes filmes há uma melhor organização em sua formação que pode induzir absorção nesta região. Análises morfológicas através de AFM indicam a diminuição da rugosidade com o aumento de espessura e a formação de grãos menores, indicando um melhor empacotamento.

Referências

-
- [1] H. Bin, Z. Xinyi, X. Xurong, Z. Wenbin, D. Shaojun, *J. Lumin.* **53** (1992) 546.
 - [2] E.A. Bazzaoui, M. Bazzaoui, J. Aubard, J.S. Lomas, N. Fe' lidj, G. Levi, *Synth. Met.* **123** (2001) 299.
 - [3] H.J. Lee, S.M. Park, *J. Phys. Chem. B.* **108** (2004) 16365.
 - [4] Rogério Valaski, "Investigação do potencial fotovoltaico de dispositivos tendo como camada ativa filmes poliméricos eletroquimicamente sintetizados", tese de doutorado, Curitiba (2004).

- [5] S. Geetha, D.C. Triverdi, *Synth. Met.* **155** (2005) 232.
- [6] X. Wang, G. Shi, Y. Liang, *Electrochem. Commun.* **1** (1999) 536.
- [7] Y. Li, R. Qian, *Electrochem. Acta* **45** (2000) 1727.
- [8] A. Zykwinska, W. Domagala, B. Pilawa, M. Lapkowski, *Electrochem. Acta* **50** (2005) 1625.
- [9] X. Chen, O. Inganäs, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 15202–15206.
- [10] M. Skompska, A. Szkurlat, *Electrochem. Acta* **46** (2001) 4007.
- [11] H. Tang, L. Zhu, Y. Harima, K. Yamashita, *Synth. Met.* **110** (2000) 105.
- [12] A. K. Ghosh, T. Feng, *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 5982.
- [13] R. Valaski, L. S. Roman, L. Micaroni, I. A. Hümmelgen, *Eur. Phys. J. E* **12** (2003) 507.
- [14] C. D. Canestraro, M. C. Schnitzler, A. J. G. Zarbin, M. G. E. Da Luz, L. S. Roman, *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 5575.
- [15] R. Valaski, R. Lessmann, L. S. Roman, I. A. Hümmelgen, R. M. Q. Mello, L. Micaroni, *Eletroch. Commun.* **6** (2004) 357.
- [16] R. Valaski, S. Ayoub, L. Micaroni, I.A. Hümmelgen, *Thin Solid Films* **388** (2001) 171.
- [17] R. Valaski, S. Ayoub, L. Micaroni, I.A. Hümmelgen, *Thin Solid Films* **415** (2002) 206.
- [18] Q. Zhou, Q. Hou, L. Zheng, X. Deng, G. Yu, Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 1653.
- [19] A. P. Smith, R. R. Smith, B. E. Taylor, M. F. Durstock, *Chem. Mater.* **16** (2004) 4687.
- [20] R. Valaski, F. Muchenski, R. M. Q. Mello, L. Micaroni, L. S. Roman, I. A. Hümmelgen, *J. Solid State Electrochem.* **10** (2006) 24.
- [21] S. Janietz, D. D. C. Bradley, M. Grell, C. Giebeler, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 2453.
- [22] L. Micaroni, F. C. Nart, I. A. Hümmelgen, *J. Solid State Electrochem.* **7** (2002) 55.

- [23] A. Gadisa, M. Svensson, M.R. Andersson, O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 1609.
- [24] V.D. Mihailetschi, P.W.M. Blom, J.C. Hummelen, M.T. Rispens, *J. Appl. Phys* **94** (2003) 6849.
- [25] F.S. Wen, W.L. Li, Z. Liu, H.Z. Wei, *Mater. Chem. Phys.* **95** (2006) 94.
- [26] J. Liu, T.F. Guo, Y. Shi, Y. Yang, *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 3668.
- [27] C. Shen, A. Kahn, *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 4549–4554.
- [28] X. Crispin, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **83** (2004) 147.
- [29] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1995.
- [30] G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, J. C. Scott, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 1583.
- [31] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, New York, 1981.
- [32] R. Valaski, L.S. Roman, L. Micaroni, I.A. Hummelgen, *Eur. Phys. J. E.* **12** (2003) 507
- [33] D. Braun, G. Yu, *Proc. Materials Research Society*, San Francisco (2000) 558.
- [34] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. Le Peg, F. Wuld, J. Yao, C. L. Wilkins, *J. Org. Chem.* **60** (1995) 532.
- [35] <http://community.acs.org/nanotation>. ACS Nanotation (Assembling the Community of Nanoscience).
- [36] T. Granlund, L. A. A. Pettersson, M. R. Andersson, O. Inganäs, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 12.
- [37] L. A. A. Pettersson, L. S. Roman, O. Inganäs, *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 5564.
- [38] D. M. Stevens, Y. Qin, M. A. Hillmyer, and C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 11408.
- [39] Y. Qin, M. A. Hillmyer, *Macromolecules* (2009), submetido.
- [40] V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, J. C. Hummelen, P.W.M. Blom, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 216601.

[41] V. D. Mihailetschi, H. Xie, B. de Boer, L. J. A. Koster, P. W. M. Blom, *Adv. Func. Mater.* **16** (2006) 699.

[42] F. Chen, J. Wu, C. Lee, Y. Hong, C. Kuo, M. H. Huang, *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 013305.

[43] A. L. Ayzner, C. J. Tassone, S. H. Tolbert, B. J. Schwartz, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 20050.

Capítulo 4

Nanocompósitos

A utilização de estruturas em escala nanométrica está cada vez mais presente em vários ramos da Ciência e Tecnologia. Neste Capítulo apresentaremos estudos de nanocompósitos feitos com a mistura de polímeros conjugados e duas estruturas nanométricas: os nanotubos de carbono e as nanopartículas de ouro. Os nanocompósitos são caracterizados óptica e eletricamente, dentro da análise de camadas ativas para dispositivos fotovoltaicos.

4.1 Nanotubos de carbono

O carbono é o elemento básico da química orgânica e destaca-se por apresentar diversas formas alotrópicas. Além das quatro há muito tempo conhecidas, como o carbono amorfo, carbono cristalino, grafite e o diamante, três novos estados alotrópicos foram identificados nas últimas duas décadas: fulerenos [1], nanotubos de carbono [2] e nanoespumas de carbono [3]. Estas novas formas de carbono em escala nanométrica permitem diversas aplicações dentro da nanotecnologia. Nesta sessão, iremos tratar das características dos nanotubos de carbono e seus processos de síntese.

Os nanotubos de carbono podem ser visualizados como redes hexagonais de carbono enroladas (folhas de grafite, ou grafenos). As estruturas formadas apenas por uma folha de grafeno são denominadas “nanotubos de camada simples” (SWNT¹) e aquelas que apresentam planos de grafite concêntricos são denominadas “nanotubos de múltiplas camadas” (MWNT²) [4]. A figura 4.1 mostra a formação de um nanotubo a partir de uma folha de grafeno assim como exemplos ilustrativos de SWNT (a) e MWNT (b)

¹ SWNT: do ingles, single walled nanotube

² MWNT: do ingles, multi walled nanotube

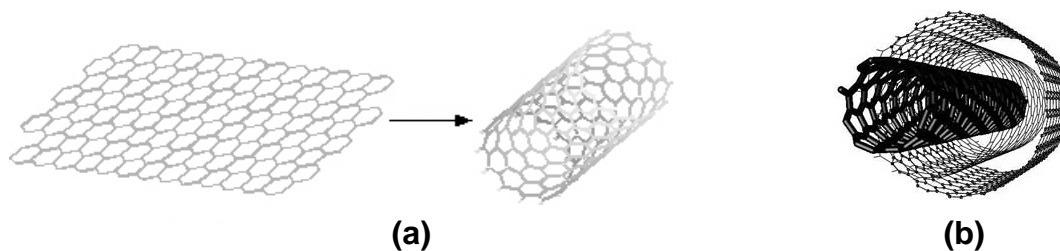


Figura 4.1 – Formação de nanotubo de carbono de parede simples (SWNT) a partir de uma folha de grafeno (a) e exemplo de nanotubo de múltiplas camadas (MWNT) (b).

As pesquisas em nanotubos de carbono iniciaram-se em 1991, quando Iijima, usando microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTM) e difração de elétrons, detectou a existência de SWNTs e MWNTs em uma matriz de carbono amorfo [2]. Desde então, a pesquisa nesta área cresce exponencialmente. Alguns exemplos de aplicações que incluem o uso de nanotubos podem ser citados como: pontas em microscopia de varredura por tunelamento (STM) [5], capacitores eletroquímicos de alta potência [6], sensores químicos [7], nanocompósitos [8,9,10], dispositivos optoeletrônicos [11,12,13,14,15], entre outros.

No início dos anos 90, dois grupos de pesquisa calcularam propriedades eletrônicas de SWNTs pela primeira vez [16,17]. Tais resultados previam que os SWNTs poderiam ser metálicos ou semicondutores, dependendo da quiralidade (a maneira de como os hexágonos estão arranjados ao longo do eixo tubular) e do diâmetro [15,16]. Ao final da década, estas características particulares foram comprovadas experimentalmente [18,19].

Teoricamente é possível construir uma estrutura tubular de carbono enrolando-se uma folha de grafeno que leva a estruturas “não-quiral” e quirais (figura 4.2). Na geometria não-quiral, as estruturas hexagonais, localizadas do topo ao fundo do tubo, estão sempre paralelas ao eixo tubular (essas configurações são chamadas “armchair” e “zig-zag”). Todas as outras conformações nas quais as ligações de carbono formam um ângulo diferente de 90° ou 0° em relação ao eixo do tubo, são conhecidas como estruturas quirais (figura 4.2c).

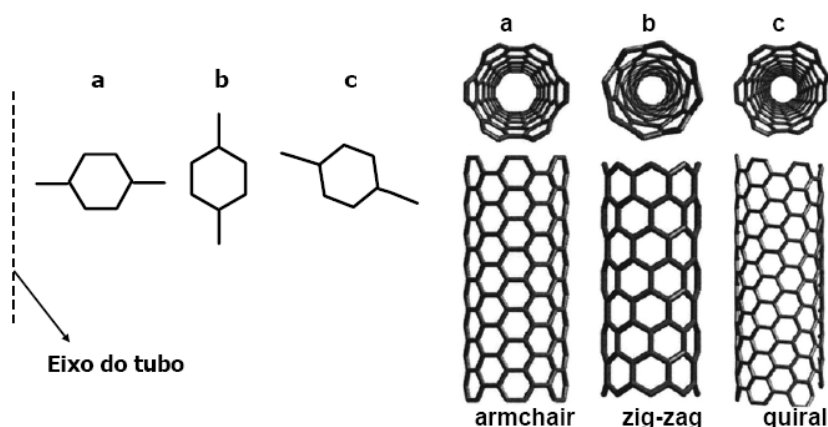


Figura 4.2 - Modelos moleculares de SWNTs exibindo diferentes quiralidades: (a) configuração armchair, (b) arranjo zig-zag e (c) conformação quiral.

Matematicamente é possível determinar o diâmetro tubular assim como propriedades eletrônicas dos nanotubos SWNT através da quiralidade [4]. Estudos teóricos em propriedades eletrônicas indicam que todos os nanotubos armchair são metálicos e os zig-zag metálicos ou semicondutores [17]. É impressionante que SWNTs podem ser metálicos ou semicondutores dependendo da quiralidade, embora não exista diferença nas ligações químicas entre os átomos de carbono no tubo e a ausência de impurezas ou dopagens. Esta propriedade singular dos nanotubos é causada pelo confinamento quântico dos elétrons normais ao eixo do nanotubo. Na direção radial, os elétrons estão confinados pela espessura da monocamada da folha de grafeno. Conseqüentemente, elétrons podem se propagar somente ao longo do eixo tubular [4].

Propriedades elétricas

As primeiras medidas elétricas feitas em nanotubos de carbono foram realizadas em 1994 e o resultado mostrou uma dependência da resistência elétrica com a temperatura em amostras de MWNTs aglomerados. Mais tarde, outros autores realizaram medidas em MWNTs dispostos em eletrodos coplanares, observando um comportamento elétrico termicamente ativado [4]. Estudos mais recentes em amostras de nanotubos

alinhados [20] mostraram que o material comporta-se como hastes condutoras e exibem anisotropia com relação às propriedades de transporte em diferentes configurações de alinhamento [27].

Os estudos sobre as propriedades elétricas em diferentes amostras de MWNT dependem fortemente do método de preparação utilizado [4]. Uma das melhores maneiras na determinação do mecanismo de condutividade em MWNTs e SWNTs é a medida direta através da técnica de 4 pontas (ou 2 pontas) em tubos individuais cristalinos [21]. Resultados mostraram que tubos individuais MWNT exibem propriedades únicas em condutividade que podem levar a ambos comportamentos metálico e semicondutor (resistividades em 300 K de $\sim 1,2 \times 10^{-4} - 5,1 \times 10^{-6}$ ohm.cm; energias de ativação < 300 meV para tubos semicondutores) [20]. Estes resultados foram os primeiros a sugerir que diferenças na geometria (p.ex., defeitos, quiralidade, diâmetros, etc.) e grau de cristalinidade (perfeição hexagonal da rede) das estruturas tubulares são fatores relevantes nas respostas elétricas dos nanotubos de carbono. Algumas medidas feitas em aglomerados de SWNTs mostraram comportamento metálico com resistividades da ordem de $0,34 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-4}$ ohm.cm [22].

Processos de síntese

Os nanotubos de carbono (SWNT ou MWNT) podem ser produzidos através de várias técnicas, como por exemplo, descarga de corrente [23], vaporização a laser em alvos de grafite [24], eletrólise [25] e pirólise de hidrocarbonetos sobre metais (também conhecida por “deposição de vapor químico” - CVD³) [4,26]. As sínteses utilizadas na produção de nanotubos de carbono para este trabalho baseiam-se na produção por CVD através da pirólise da molécula de ferroceno [26] ou evaporação de hidrocarbonetos líquidos como o benzeno [27]. Os nanotubos produzidos no Grupo de Química de Materiais da Universidade Federal do Paraná (GQM – UFPR) são do tipo multi-wall (MWNT) e apresentam diâmetros variáveis entre 8 e 140 nm e comprimentos de até

³ CVD: Chemical Vapour Deposition

alguns micrometros, sendo que a maioria é preenchida por óxido de ferro (Fe_3O_4) [26]. A figura 4.3 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanotubos de carbono obtidos pela síntese CVD através da pirólise da molécula de ferroceno.

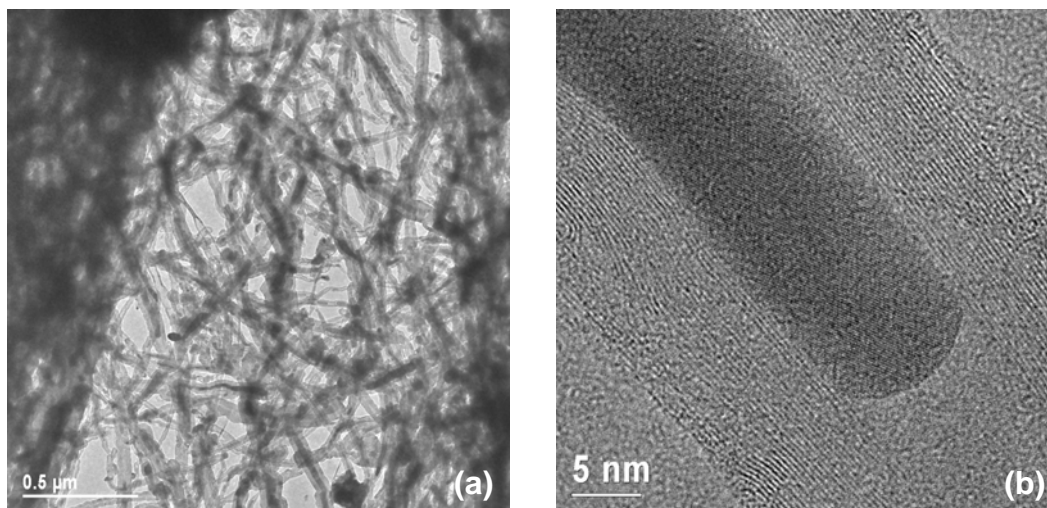


Figura 4.3 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras de nanotubos de carbono obtidas pela síntese CVD (a); imagem de alta resolução (b). Ref. [26].

A figura 4.3b foi obtida pela microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução. A imagem mostra um único nanotubo MWNT com suas múltiplas camadas e o preenchimento com óxido de ferro. A distância entre cada camada é de 0,34 nm, característica de nanotubo de carbono.

4.2 Nanocompósitos de polímeros conjugados e nanotubos de carbono

O conceito de “heterojunção” em materiais ativos nas células fotovoltaicas orgânicas propõe a mistura (física ou química) de polímeros conjugados e materiais, geralmente estruturados em escala nanométrica, com altos valores de eletroafinidade. Este propósito visa melhorar a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos através da transferência de carga dos polímeros para as nanoestruturas e o transporte de cargas aos eletrodos. Maiores detalhes deste conceito pode ser visto na sessão 1.3 do capítulo 1. Nesta sessão apresentaremos misturas de polímeros conjugados com nanotubos de

carbono e suas propriedades ópticas, elétricas e morfológicas. Nestas misturas, chamadas nanocompósitos, os nanotubos são dispersos nas matrizes poliméricas, e neste caso as misturas são físicas.

Nanocompósito: MWNT e P3HT

As misturas MWNT/P3HT foram obtidas pela dispersão de quantidades conhecidas de nanotubos nas proporções em massa de polímero de 1, 3, 5 e 10% em clorofórmio. A concentração final das misturas foi mantida em 5 mg/mL. As dispersões de nanotubos em clorofórmio permaneciam em banho ultrassônico por aproximadamente 2 horas. A figura 4.4 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão para um nanocompósito de P3HT com 20% de nanotubos de carbono. A interação entre os dois materiais resulta no “encapsulamento” dos nanotubos pela massa polimérica, diminuindo a ocorrência de aglutinações entre os feixes de nanotubos, prevenindo o contato físico entre as nanoestruturas. Este fato pode ser explicado também pela observação das soluções: quando os nanotubos são dispersos apenas em clorofórmio, após algum tempo eles precipitam no frasco e quando são misturados à solução contendo o polímero, este processo não ocorre, indicando a estabilidade da mistura.

Para a caracterização óptica e elétrica dos nanocompósitos, as soluções em diferentes concentrações, incluindo uma solução de polímero sem nanotubos, foram depositadas por centrifugação sobre o FTO/PEDOT-PSS formando filmes com espessura média de 40 nm. Em seguida, uma camada de alumínio (a qual atua como segundo eletrodo) foi evaporada sobre a camada ativa definindo, através de máscaras, dispositivos com áreas variáveis entre 5 e 12 mm². A camada de PEDOT-PSS depositada também por centrifugação sobre o FTO atua como anodo, um bom injetor e coletor de buracos.

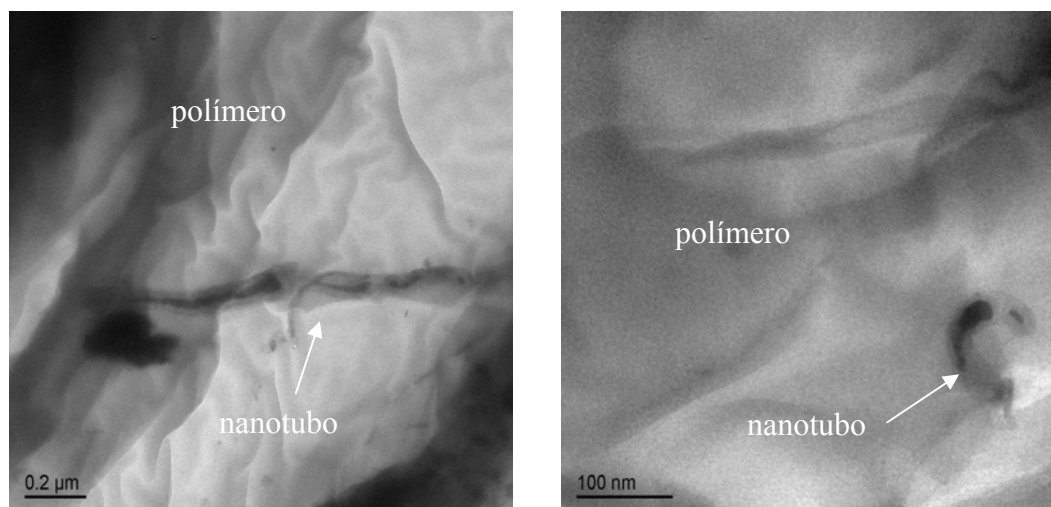


Figura 4.4 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para um nanocompósito de nanotubo de carbono (20%) e o polímero semicondutor P3HT. Os nanotubos de carbono são envoltos pelo polímero confirmando a estabilidade do nanocompósito em solução.[29]

Comportamento óptico – elétrico

Em estudo realizado anteriormente [28], amostras de nanocompósitos de MWNT e P3HT foram caracterizadas através da eficiência de foto-conversão (*IPCE*) e curvas características densidade de corrente versus tensão aplicada ($J \times V$). Os resultados estão representados na figura 4.5. As eficiências para as misturas aumentam continuamente até um valor de 5% de nanotubos misturados ao polímero. Nota-se na figura 4.5a que o *IPCE* para a mistura contendo 5% de nanotubos em $\lambda = 500$ nm é aproximadamente 400% maior do que aquele observado para a amostra de P3HT. Porém, a eficiência de foto-conversão cai significativamente para o dispositivo contendo 10% de nanotubos, mostrando valores comparáveis aos do P3HT. Estes resultados indicam que existe um valor crítico de concentração de nanotubos para o qual a eficiência é máxima.

A figura 4.5b mostra as curvas $J \times V$ para os dispositivos com várias concentrações de nanotubos e para o polímero P3HT puro. Os dispositivos feitos somente com o polímero apresentam alguma retificação em tensão reversa. Este comportamento muda drasticamente para os nanocompósitos contendo nanotubos. A corrente aumenta com

a concentração de MWNT e atinge um máximo em torno de 5% , quando a curva $J \times V$ não apresenta mais retificação. Comportamento similar é observado para as amostras com 10% de NT's. Estes resultados indicam que para concentrações maiores que 5%, as propriedades elétricas dos nanocompósitos são dominadas principalmente pelos nanotubos. De fato, esta dominância diminui o campo elétrico interno no polímero, necessário para dissociar os éxcitons e transportar as cargas até os eletrodos. Importante salientar que, apesar de os nanotubos dominarem o processo de transporte, os resultados mostrados na figura 4.5b resultam da combinação de propriedades elétricas do polímero somadas às propriedades dos nanotubos de carbono.

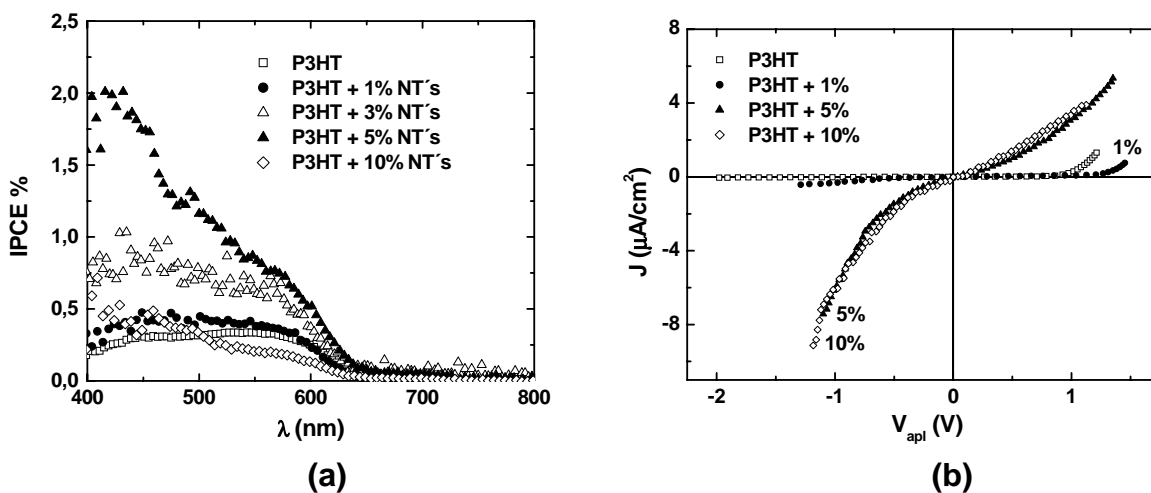


Figura 4.5 – Eficiência de foto-conversão (*IPCE*) (a) para nanocompósitos com 1, 3, 5 e 10% de nanotubos em massa e para o polímero P3HT. A eficiência aumenta até uma quantidade de 5% e depois diminui, aproximando-se do valor para o polímero sem nanotubos. Em (b) curvas $J \times V$ para os mesmos nanocompósitos. A condutividade muda significativamente a partir da concentração de 5% sugerindo que os nanotubos dominam o processo de transporte nos nanocompósitos.

Entretanto, explicar os processos elétricos e de injeção de cargas em nanocompósitos de nanotubos de carbono e polímeros não é uma tarefa simples. Estes sistemas são caracterizados por muitos graus de liberdade, uma grande relação superfície – volume, desordem estrutural e interações ainda não compreendidas entre os diferentes componentes. Além disso, o uso de nanocompósitos como camadas ativas em

dispositivos orgânicos adiciona uma complexidade maior ao problema devido a efeitos de carga espacial e a presença de barreiras para a injeção de cargas dos contatos metálicos. Estes fatores levam à não linearidade do comportamento $J \times V$ como mostrado na figura 4.5b.

Resultados teóricos [29] obtidos em colaboração com os professores Dr. Marlus Koehler e Dr. Marcos G. E. da Luz do departamento de Física da Universidade Federal do Paraná quantificam o sistema de transporte observado nos compósitos MWNT/P3HT através de um modelo de difusão e carga espacial e teorias de percolação. A figura 4.6 mostra as curvas de densidade de corrente por tensão aplicada para as amostras contendo diferentes concentrações de nanotubos. Os símbolos indicam os resultados experimentais obtidos em [28] e as curvas são os ajustes teóricos obtidos no presente trabalho. O símbolo que indica 0% corresponde à amostra sem nanotubos na camada ativa. Os resultados elétricos considerados foram obtidos com o eletrodo de FTO/PEDOT-PSS polarizado negativamente a fim de se estudar a injeção de elétrons no polímero e nos nanocompósitos. O modelo considera dois efeitos: difusão e carga espacial. Assumindo a validade da relação de Einstein entre o coeficiente de difusão e a mobilidade, as equações de difusão e Poisson são:

$$J(x) = e\mu n(x)F(x) + \mu kT \frac{dn(x)}{dx}, \quad (4.1)$$

$$\frac{dF(x)}{dx} = e[n(x) - n_0]/(\epsilon\epsilon_0).$$

onde J é a densidade de corrente, μ é a mobilidade efetiva, $n(x)$ é a densidade de cargas na posição x , e n_0 é a densidade de cargas livres quando nenhum campo é aplicado (campo zero). Para a injeção de corrente do eletrodo escrevemos:

$$J = J_0 \exp[(\beta + \gamma)F_0^{1/2}], \quad (4.2)$$

onde J_0 é a densidade de corrente que flui do eletrodo, $\beta = \sqrt{\epsilon^3 / 4\pi\epsilon} / (kT)$ está relacionado ao efeito Schottky na interface, e F_0 é o campo elétrico no contato. O fator γ leva em consideração qualquer dependência adicional em F_0 produzida por *hopping* do eletrodo para o filme orgânico amorfo. As equações acima podem ser resolvidas numericamente para cada F_0 fixo, tomando $dF(x)/dx|_{x=0} = 0$ no eletrodo e escrevendo a tensão aplicada como sendo $V = \int_0^L F(x)dx$, para a espessura L de cada compósito.

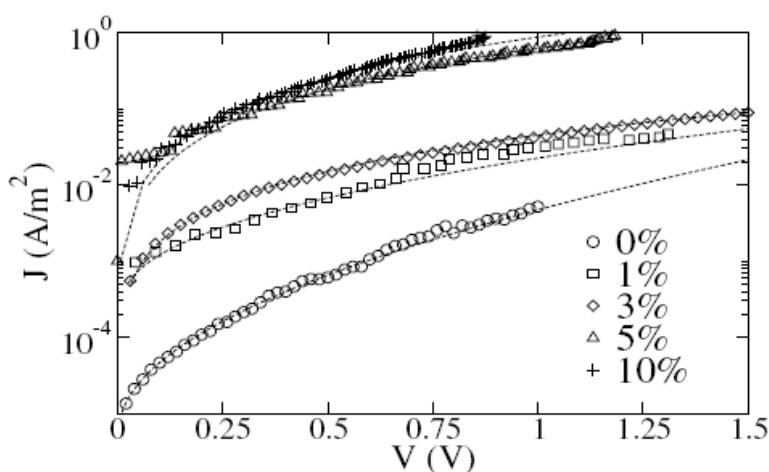


Figura 4.6 – Comportamento elétrico para os nanocompósitos MWNT/P3HT com diferentes concentrações de nanotubos. Os símbolos representam resultados experimentais e as linhas representam os ajustes conforme o modelo de injeção e transporte de cargas descritos em [29].

Os resultados dos ajustes estão representados por linhas na figura 4.6. Nota-se que este modelo está em grande concordância com os resultados experimentais. O comportamento elétrico descrito por estes sistemas pode ser resumido basicamente pela injeção de cargas no polímero, transferência de cargas para os nanotubos e novamente uma transferência de cargas para o polímero. Este fato é sustentado pela análise da morfologia dos nanocompósitos onde observa-se o encapsulamento dos nanotubos pelo polímero P3HT (ver figura 4.4). Adicionalmente, em trabalho prévio [30], alguns testes foram feitos com nanocompósitos de nanotubos de carbono e o polímero isolante poli (metil metacrilato) (PMMA). Neste caso, os resultados elétricos obtidos pelas curvas

características $J \times V$ mostraram que a resposta era idêntica à de um resistor com comportamento linear de J com V . Observou-se que as soluções de nanotubos de carbono com o polímero PMMA não eram estáveis e portando não formavam filmes homogêneos. Ao contrário, os nanotubos formavam aglomerados (*bundles*) e, desta maneira, podemos imaginar que eventualmente os nanotubos ligavam diretamente os eletrodos formando um “canal” favorável ao transporte de cargas.

As mobilidades efetivas encontradas para este sistema com relação às frações de massa de nanotubos adicionadas às misturas (p) estão representadas na figura 4.7.

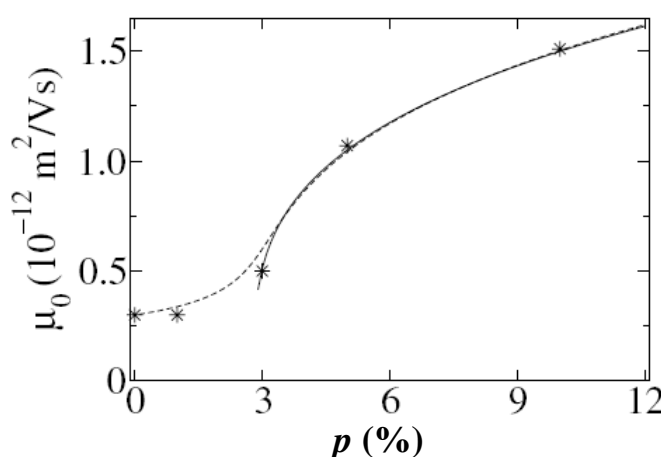


Figura 4.7 – Os símbolos representam as mobilidades efetivas em função das frações de massa p , ajustados da figura 4.6. A curva contínua é ajustada pela teoria da percolação. [29].

Os valores estimados para as concentrações de 0 e 1% são obtidos pelos ajustes da figura 4.6. Para frações de massa acima e inclusive 3%, as características $J \times V$ mudam drasticamente, mostrando um comportamento de lei de potência, típico de corrente limitada por carga espacial. As curvas na figura 4.6 para frações de massa de 3, 5 e 10% são então modeladas usando as equações 4.1, mas assumindo-se injeção ôhmica. Os valores de mobilidade são então ajustados segundo uma lei característica da teoria de percolação. O valor de “limiar de percolação” encontrado para este sistema foi de 3%, onde observa-se uma mudança acentuada nos valores de mobilidade para os nanocompósitos. Isto significa que para quantidades percentuais de nanotubos de carbono

iguais a 3% ou maiores, misturadas ao polímero P3HT, se estabelece uma rede de canais, constituídos de nanotubos, que facilitam o transporte das cargas entre os dois eletrodos fazendo com que a resistividade do nanocompósito diminua consideravelmente.

Nanocompósito: MWNT e PDHFPPV

Os nanocompósitos de nanotubos e o polímero Poli (9,9-dihexilfluoreno-diilvinileno-alt-1,4-fenilenovinileno) (PDHFPPV) foram preparados seguindo o mesmo procedimento descrito na sessão anterior para o compósito com P3HT. Os nanotubos foram dispersos em ultrassom e adicionados à solução de polímero em clorofórmio nas proporções 1, 3, 5 e 10% relativas à massa de polímero com concentração final de 5 mg/mL de solução. Contudo, as soluções dos nanocompósitos não se mostraram tão estáveis quanto às soluções com P3HT. Com o PDHFPPV os nanotubos precipitaram nos frascos sugerindo uma interação fraca ou nula entre os materiais.

Comportamento óptico – elétrico

Os nanocompósitos foram depositados por centrifugação sobre o primeiro eletrodo FTO/PEDOT-PSS formando filmes com espessuras médias de 100 nm. Logo em seguida, uma camada de alumínio foi depositada por evaporação a vácuo formando dispositivos na estrutura sanduíche.

A caracterização óptica do polímero PDHFPPV está representada na figura 4.8 através dos espectros de absorção (linha cheia) e fotoluminescência (linha tracejada). O máximo de absorção ocorre em torno de 412 nm e a fotoluminescência apresenta duas bandas, uma com um máximo em torno de 480 nm e outra com um máximo em 510 nm. A eficiência de foto-conversão está representada na figura 4.9. Os resultados mostram valores de *IPCE* para amostras sem nanotubos de carbono e com 1% de nanotubos em massa misturados ao polímero. Observa-se um aumento em eficiência de

aproximadamente três vezes para os dispositivos feitos com os nanocompósitos na região de máxima absorção do polímero.

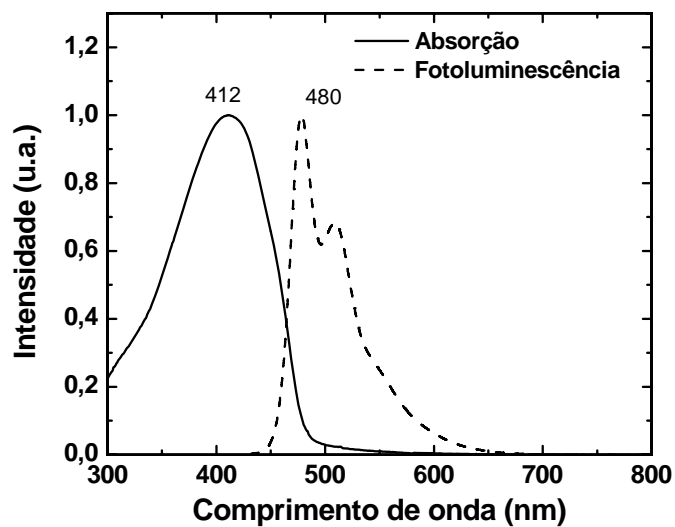


Figura 4.8 – Absorção (linha cheia) e fotoluminescência (linha tracejada) do polímero PDHFPPV em estado sólido (filme).

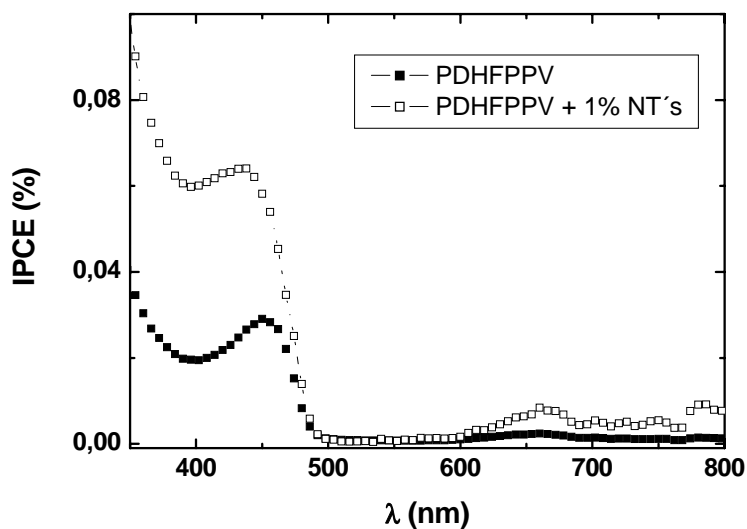


Figura 4.9 – Comparação da eficiência de foto-conversão (*IPCE*) para dispositivos feitos com o polímero PDHFPPV (quadrados fechados) e para o nanocompósito contendo 1% de nanotubos de carbono em massa (quadrados abertos).

Este resultado indica que os nanotubos atuaram na dissociação dos éxcitons e consequentemente na geração da foto-corrente como sendo bons aceitadores de cargas. Para as quantidades de 3, 5 e 10% de nanotubos, não foi possível obter espectros de eficiência de foto-conversão. Os nanocompósitos tornaram-se muito condutores e, como resultado, o campo elétrico interno necessário para a separação e transporte de cargas foi reduzido ou praticamente anulado. Este aumento na condutividade pode ser observado na figura 4.10 através da caracterização elétrica dos nanocompósitos pelas curvas $J \times V$. Para a exibição deste gráfico, utilizou-se um critério de seleção das amostras de modo que pudéssemos comparar os resultados de forma qualitativa, pois as respostas elétricas para uma amostra contendo a mesma quantidade de nanotubos eram variáveis. Este fato pode estar relacionado à não-estabilidade das soluções dos nanocompósitos gerando filmes não homogêneos. Desta maneira, sugere-se que o polímero não envolve os nanotubos como no caso do nanocompósito P3HT/MWNT (totalmente ou parcialmente). Neste caso, eles podem se aglomerar formando *bundles* e, eventualmente, um nanotubo pode conectar diretamente um eletrodo ao outro trazendo respostas elétricas características de um resistor, como mostrado na figura 4.10. Entretanto, estudos morfológicos são necessários para complementar esta hipótese.

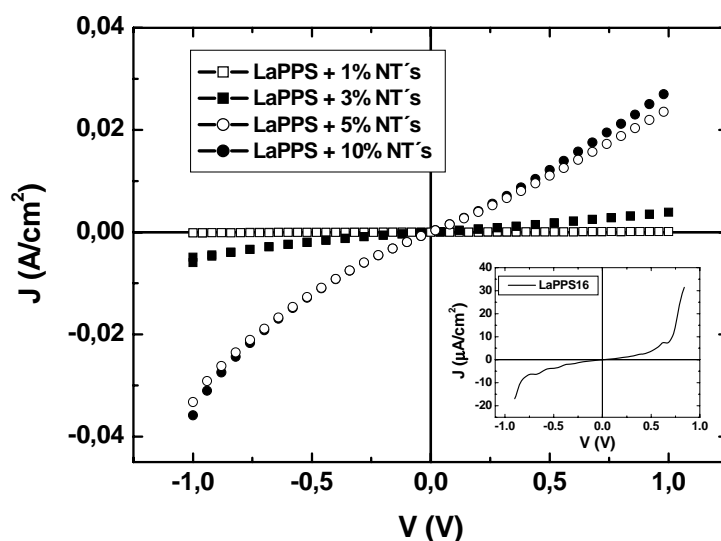


Figura 4.10 – Comportamento elétrico para os nanocompósitos de PDHFPPV e MWNT. O *inset* mostra uma resposta elétrica através de uma curva $J \times V$ para um dispositivo feito somente com o polímero PDHFPPV.

Assim, o estudo do limiar de percolação para estes nanocompósitos torna-se mais complexo, pois a probabilidade de os nanotubos formarem uma rede de canais para transporte das cargas aos eletrodos é muito grande e assim a quantidade necessária para que se estabeleça a percolação é mínima. Este fator foi limitante em termos de questões laboratoriais, pois uma quantidade muito pequena de nanotubos deve ser adicionada à massa polimérica. Uma das alternativas seria fazer a mistura com uma grande quantidade de polímero para se ter uma baixa concentração de nanotubos na matriz, porém este também seria um fator de limite, pois a cada síntese de polímero é gerada uma quantidade restrita de material.

Na próxima sessão, veremos a influência causada por nanopartículas de ouro nas propriedades ópticas e elétricas quando estas são misturadas a um polímero semiconductor, e a aplicação destes nanocompósitos para a fabricação de dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

4.3 Nanopartículas metálicas

O estudo de partículas semicondutoras e metais nobres em escala nanométrica apresenta propriedades ópticas, eletrônicas e químicas muito interessantes que dependem da forma e tamanho destas estruturas [31,32]. Tais propriedades expandem o conhecimento e aplicabilidade de novos materiais em Nanociência e Nanotecnologia. O interesse nas propriedades de nanopartículas metálicas (NP) surgiu nos meados dos anos 1800 quando Michael Faraday fazia investigações em sistemas coloidais⁴ de ouro [33]. Os metais nobres são fotoativos somente para alguns casos, como por exemplo a fotoemissão de elétrons em eletrodos de prata. As nanopartículas de metais nobres exibem um aumento da atividade fotoquímica por causa da alta razão superfície/volume e pelas propriedades eletrônicas não-usuais [34].

⁴ Coloides ou sistemas coloidais são sistemas nos quais um ou mais componentes apresentam pelo menos uma de suas dimensões dentro do intervalo de 1nm a 1µm.

Assim, o estudo do comportamento óptico e eletrônico destas nanopartículas torna-se muito importante no desenvolvimento de novos sistemas, como por exemplo, conversão de energia em dispositivos opto-eletrônicos.

NPs metálicas de alguns metais como ouro, prata e cobre, apresentam absorções bem definidas e em regiões diferentes do espectro visível, denominadas de banda *plasmon*. Estas absorções ocorrem devido à oscilação coletiva dos elétrons de condução da NP em resposta à excitação óptica através da aplicação de um campo eletromagnético externo. Esta situação está representada na figura 4.11, onde mostra o deslocamento da nuvem eletrônica de uma esfera através da oscilação plasmon [33]. O campo elétrico da radiação incidente induz a formação de um dipolo na NP e uma força de restauração tenta compensar esta formação do dipolo, resultando em uma ressonância de comprimento de onda λ bem definido.

A interação do campo eletromagnético incidente com as NPs irá resultar em bandas de absorção que dependem do tamanho das partículas. Por exemplo, pequenas partículas de ouro com diâmetros < 5 nm não apresentam absorção plasmon, mas NPs de ouro com diâmetros entre 5 e 50 nm apresentam bandas de absorção bem definidas no intervalo de 520 – 530 nm. À medida que as partículas tornam-se maiores, a absorção plasmon estende-se em todo o espectro visível [34].

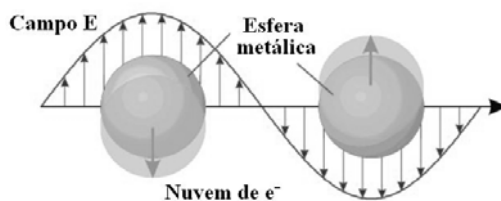


Figura 4.11 – Representação esquemática da oscilação plasmon para uma esfera, mostrando o deslocamento da nuvem de elétrons de condução em relação ao núcleo [33].

Um dos aspectos mais relevantes para um bom desempenho em células solares orgânicas é a absorção suficiente de fótons na camada fotoativa. Não obstante, o uso de camadas ativas muito espessas inevitavelmente leva a um aumento da resistência elétrica do dispositivo, pois os materiais orgânicos apresentam portadores de carga com baixa mobilidade. Uma alternativa no que se diz respeito à absorção de luz, sem a necessidade

de se produzir filmes muito espessos, é utilizar-se da absorção plasmon através das nanopartículas metálicas. Por exemplo, F. Chen e colaboradores publicaram um trabalho no qual nanopartículas de ouro (AuNPs) de forma octaédrica foram utilizadas em dispositivos fotovoltaicos orgânicos a fim de se obter um aumento na quantidade de fótons absorvidos pela camada ativa [35]. Quantidades distintas de nanopartículas foram adicionadas à camada condutora transparente (PEDOT:PSS) nas proporções entre 10 – 30%. Observou-se um aumento de quase 17% no valor do fator de preenchimento (FF) e 5,6% na eficiência de foto-conversão para uma quantidade de 20% de AuNPs adicionadas ao polímero condutor depositado sobre o primeiro eletrodo (ITO). Seguindo este raciocínio, um sistema composto pelo polímero P3HT e AuNPs foi caracterizado óptica e eletricamente para a utilização como camadas ativas em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, como será visto a seguir.

Procedimentos experimentais

As nanopartículas de ouro foram sintetizadas no grupo de Química de Materiais, situado no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, através do método descrito na referência [36]. Usualmente as nanopartículas metálicas são sintetizadas em meios aquosos formando sistemas coloidais. Pela termodinâmica de crescimento e nucleação e a alta razão superfície/volume, as nanopartículas estão sempre sujeitas a forças de atração que tendem a condensá-las em grandes aglomerados [37]. Desta maneira é necessário que nas etapas finais das sínteses ocorram processos de terminação do crescimento e estabilização das nanopartículas. A utilização de camadas passivadoras, que limitam a aproximação entre as partículas, é muito comum neste tipo de sistemas [34]. Trata-se do crescimento de uma camada protetora de outro material na superfície das nanoestruturas (figura 4.12). O passivante utilizado na síntese das AuNPs deste trabalho foi o dodecanotiol (composto por uma cadeia apolar de doze carbonos e uma cabeça polar com o grupo tiol).

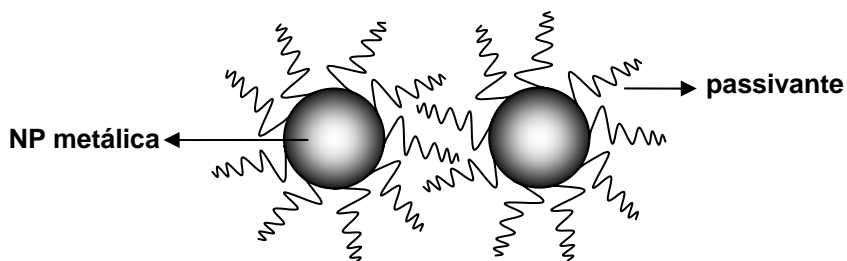


Figura 4.12 – Representação da estabilização de nanopartículas metálicas através da camada de passivante.

As dispersões de AuNPs foram feitas em clorofórmio destilado. Os nanocompósitos foram obtidos então pela mistura da solução do polímero P3HT (Aldrich) com diferentes proporções de NPs, de maneira a se obter 0,1, 0,3, 1, e 5% em massa de nanopartículas em relação à massa de polímero. As concentrações finais foram mantidas em 5 mg/mL. Os nanocompósitos foram depositados por centrifugação formando filmes sobre o eletrodo transparente, composto pelo substrato de FTO ($10 < R < 20 \Omega/\square$) e uma camada de PEDOT:PSS. Uma camada de C_{60} (~ 40 nm) foi evaporada a vácuo sobre os nanocompósitos a fim se obter os dispositivos do tipo bicamda. Por último, e finalizando a estrutura sanduíche (monocamada ou bicamada), alumínio (~ 60 nm) foi evaporado a vácuo formando o eletrodo metálico.

Resultados e discussões

Caracterização das AuNPs

As nanopartículas de ouro foram caracterizadas por difração de raio-X (DRX) e por absorção UV-vis, com o objetivo de se estimar o tamanho médio das partículas e determinar a região de absorção no espectro da luz visível. A figura 4.13 mostra o resultado para DRX (a) e absorção normalizada em (b). O valor do deslocamento angular de Bragg confirma a estrutura de ouro metálico e o tamanho médio das partículas foi estimado em 2,5 nm através da lei de Scherrer, descrita pela equação abaixo [38]:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1.1)$$

onde τ é o diâmetro médio das partículas, K é uma constante, cujo valor depende do formato da partícula, λ é o comprimento de onda de raio-X, geralmente 1,54 Å, θ é o ângulo do pico de maior intensidade e β é a largura à meia altura do pico de maior intensidade.

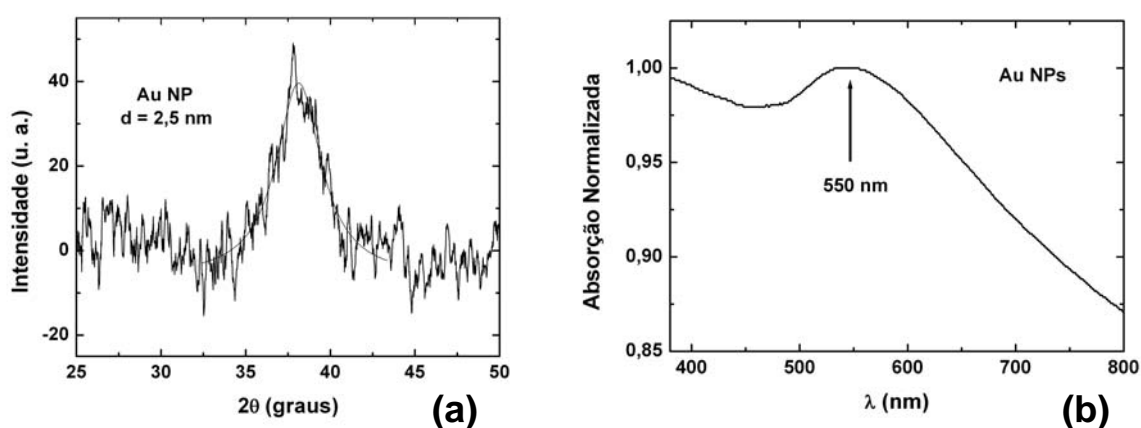


Figura 4.13 – Caracterização das AuNPs. Pelo espectro de difração de raio-X (a) observa-se a formação de ouro metálico e estima-se o valor médio do diâmetro das NPs através da lei de Scherrer. O espectro de absorção no visível (b) aponta para um máximo em torno de 550 nm.

Analisando simultaneamente o espectro de absorção (figura 4.13b), nota-se um máximo em comprimento de onda visível em torno de 550 nm. A relação de absorção plasmon e tamanho de partícula de ouro encontrada aqui não concorda, porém, com as observações feitas na literatura [34]. O fato que se pode considerar neste caso é que a distribuição de tamanho de partículas nem sempre se trata de gaussianas perfeitas (ver, por exemplo, ref. [39]) e, com isso, a probabilidade de se encontrar partículas com tamanho $> 2,5$ nm é considerável. Adicionalmente, alguns fatores podem tornar mais complexa a análise das propriedades ópticas das nanopartículas como: substrato em que estão depositadas, camada de solvente sobre as NPs e partículas próximas o suficiente

umas das outras que seus acoplamentos eletromagnéticos são capazes de alterar o espectro de absorção [33].

Propriedades ópticas e elétricas dos nanocompósitos: P3HT + AuNPs

Os espectros de absorção do polímero P3HT e quantidades de 0,3 e 5% de AuNPs depositados sobre substratos de quartzo estão representados na figura 4.14. A banda máxima de absorção ocorre em 550 nm para o polímero e os nanocompósitos.

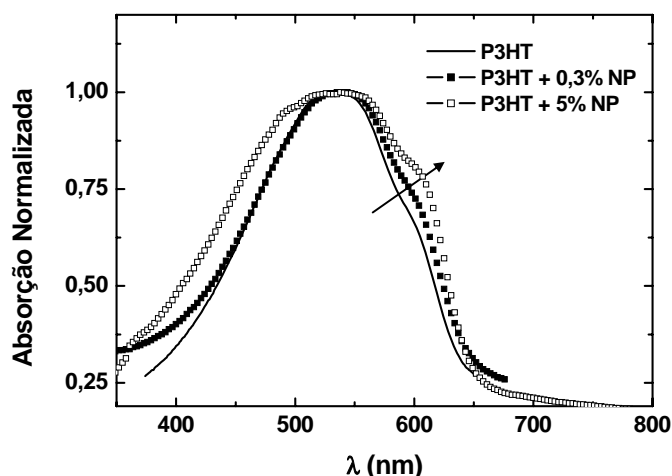


Figura 4.14 – Espectros de absorção normalizados para amostras de P3HT (linha cheia), P3HT + 0,3% de AuNPs (quadrados fechados) e P3HT + 5% de AuNPs (quadrados abertos). Todos os filmes foram depositados sobre substratos de quartzo.

À medida que a quantidade de NP aumenta na amostra, observa-se um “alargamento” da banda de absorção para comprimentos de onda maiores, como no caso de 0,3% de NPs (quadrados fechados). Com a quantidade máxima de nanopartículas adicionadas à matriz polimérica (5%), nota-se o aumento da segunda banda de absorção deslocada para o vermelho (em torno de 600 nm), além de um alargamento da absorção também deslocado para o azul (quadrados abertos).

Os resultados de absorção para os nanocompósitos indicam o surgimento de partículas de ouro com tamanhos maiores que o tamanho médio ($\sim 2,5$ nm) à medida que

a quantidade de AuNPs é adicionada ao polímero, devido ao deslocamento da absorção para o vermelho. O aumento da absorção em regiões mais energéticas do espectro ($\lambda < 500$ nm) para amostras contendo 5% de AuNPs, contudo, pode estar relacionado à aproximação das nanopartículas, criando acoplamentos dos campos eletromagnéticos e alterando as bandas de absorção plasmon. Na referência [35] encontramos um exemplo em que o espectro de absorção de um nanocompósito de PEDOT:PPS e nanopartículas de ouro desloca-se para o azul em relação ao espectro de absorção das nanopartículas dispersas em solução.

Aplicação dos nanocompósitos em dispositivos fotovoltaicos

Os nanocompósitos utilizados nestes dispositivos foram feitos com quantidades de 0, 0,1, 0,3, 1 e 5% de AuNPs misturadas às matrizes de P3HT. Os espectros dinâmicos representados pelas eficiências quânticas externas estão mostrados na figura 4.15. A região de geração de foto-corrente concorda com os espectros de absorção, apresentando um máximo em torno de 550 nm. A diminuição em eficiência à medida que a quantidade de NPs aumenta nas amostras é praticamente linear, diminuindo de cerca de 0,3% (linha cheia, P3HT) a 0,1% (círculos abertos, P3HT + 5% AuNPs) em 550 nm.

O comportamento elétrico dos dispositivos monocamada está representado pela figura 4.16 através de duas curvas $J \times V$, uma mostrando a resposta para um dispositivo sem nanopartículas na camada ativa (quadrados fechados) e outra para um dispositivo contendo o valor máximo de NPs (5%) adicionadas à matriz de P3HT (quadrados abertos). Ambas as curvas foram obtidas sem iluminação.

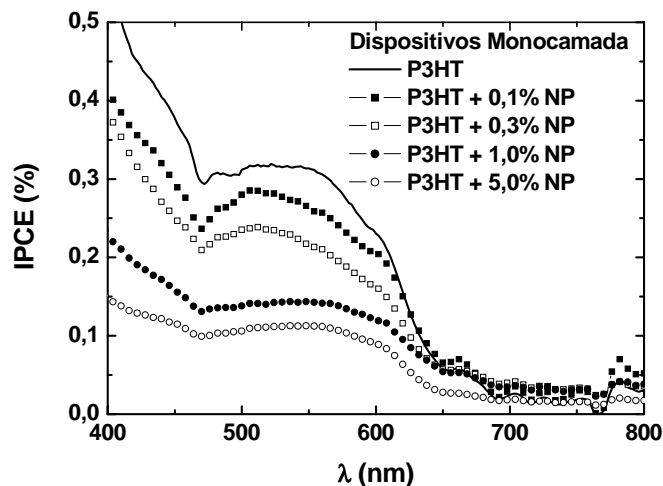


Figura 4.15 – Eficiência quântica externa (*IPCE*) para amostras contendo 0 (P3HT), 0,1, 0,3, 1 e 5% de AuNPs na matriz polimérica. Os valores de eficiência diminuem à medida que se aumenta a quantidade de NPs nas amostras.

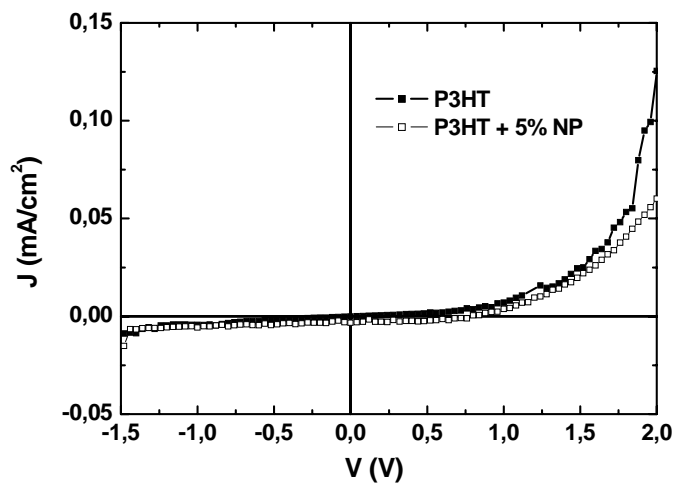


Figura 4.16 – Curvas características $J \times V$ do comportamento elétrico para os dispositivos monocamada sem AuNPs na camada ativa (quadrados fechados) e com 5% de AuNPs na matriz polimérica (quadrados abertos).

Observando os resultados da figura 4.15 para as eficiências obtidas, é intuitivo imaginar que a diminuição em eficiência deva estar relacionada 1) com a diminuição da absorção luminosa pela camada ativa e 2) com a diminuição do campo elétrico interno

necessário para a dissociação dos éxcitons. No entanto, sabendo-se que a espessura dos filmes manteve-se praticamente constante, não se pode associar este fato à diminuição de luz que chega à camada ativa. Com relação à segunda hipótese, percebe-se que, através das respostas elétricas da figura 4.16, não há mudanças significativas em relação à injeção e transporte de cargas nos dispositivos quanto à presença de nanopartículas de ouro na camada de P3HT. Assim, não há alteração do campo elétrico no interior das amostras.

Após analisar estas duas hipóteses, leva-se a imaginar que a diminuição em eficiência de foto-conversão deva estar relacionada à transferência de cargas no interior da camada ativa. A camada passivadora utilizada na síntese das nanopartículas compõe-se de dodecanotióis. Estas estruturas podem estar atuando como “bloqueadores” de cargas no processo de dissociação dos éxcitons. Apesar de as NPs serem formadas por ouro metálico, esta camada externa cria uma estrutura isolante e dificulta os processos de transferência de cargas.

Alguns testes realizados em dispositivos bicamada (P3HT+AuNP/C₆₀) também demonstraram a redução em eficiência de foto-conversão. A figura 4.17 mostra os resultados encontrados para dispositivos feitos com misturas de 0,1% (símbolos fechados) e 0,3% (símbolos abertos) de AuNPs adicionadas ao polímero P3HT e com uma camada de C₆₀ (30 nm) depositada sobre as misturas. A linha cheia representa a eficiência para um dispositivo sem AuNPs adicionadas ao polímero.

Assim, como discutido anteriormente, o acréscimo de nanopartículas na camada ativa para a fabricação de dispositivos fotovoltaicos acaba prejudicando a eficiência de foto-conversão, tanto em estruturas monocamada, como em bicamadas. Neste sentido, análises morfológicas são necessárias e importantes no estudo das propriedades ópticas e elétricas das nanopartículas e dos nanocompósitos.

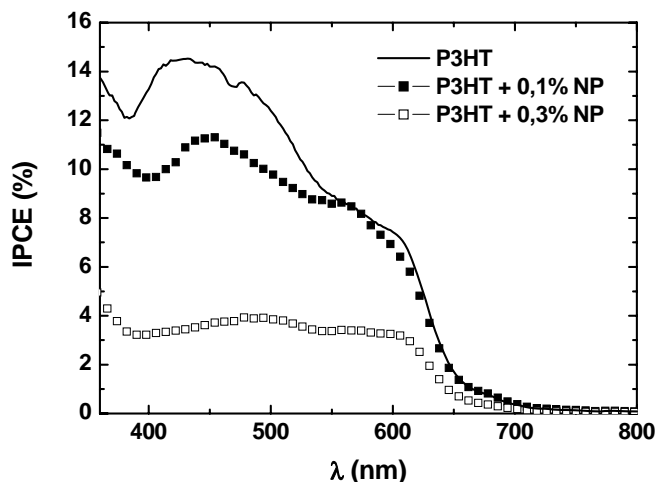


Figura 4.17 – Eficiência quântica externa para amostras bicamada (mistura/ C_{60}) feitas com a mistura de P3HT e AuNPs nas concentrações de 0,1% de AuNP (símbolos fechados) e 0,3% de AuNP (símbolos abertos). A linha cheia representa o resultado para amostras sem a adição de nanopartículas na camada ativa.

Uma das soluções no que se diz respeito à melhoria das propriedades elétricas dos nanocompósitos de P3HT e nanopartículas de ouro, seria a possibilidade de uma rota de síntese, onde o meio em que as nanopartículas são formadas consistiria no próprio polímero semicondutor. Desta maneira, o polímero semicondutor atuaria como camada passivadora podendo facilitar o processo de transferência de cargas das nanopartículas para a massa polimérica. Um exemplo de síntese de nanopartículas de ouro com polímero conjugado pode ser encontrado na referência [40]

Conclusões

A inserção de nanotubos de carbono em camadas ativas de dispositivos fotovoltaicos apresenta um valor limite em que a foto-conversão atinge seu valor máximo. Para o caso das amostras feitas com P3HT e nanotubos de carbono de múltiplas camadas, este valor é de 5% em relação à massa do polímero. Estudos teóricos demonstraram que o processo de transporte de cargas neste sistema é a soma da

característica semicondutora do polímero com o comportamento metálico dos nanotubos. Este fato está associado à morfologia dos filmes: o polímero P3HT geralmente “envolve” os nanotubos de carbono, como visto em imagens de microscopia eletrônica de transmissão. Assim, os portadores de carga que eventualmente são transferidos de um tubo a outro atravessam a massa de polímero que encontra-se na superfície dos nanotubos. O valor da concentração de nanotubos encontrado para o limiar de percolação, ou seja, o valor mínimo necessário para formar uma rede de condução de um eletrodo a outro, foi de 3% para o caso do nanocompósito P3HT/MWNT. Acima ou próximo a este valor, a resposta elétrica do dispositivo será dominada pelo comportamento metálico dos nanotubos de múltiplas camadas.

A mistura de nanotubos MWNT com o polímero PDHFPPV (LaPPS16), indicou um aumento em eficiência de foto-conversão para quantidades de 1% de nanotubos misturadas ao polímero. Acima deste valor as amostras tornaram-se muito condutoras diminuindo o campo elétrico necessário para a dissociação dos éxcitons gerados. Diferentemente ao caso do nanocompósito com P3HT, foi observado uma instabilidade nas soluções feitas com PDHFPPV e MWNT para a formação dos filmes das camadas ativas. É possível que neste caso não ocorra o encapsulamento dos nanotubos pelo polímero e esta hipótese poderá ser sustentada com análises de morfologia.

O estudo das propriedades ópticas e elétricas em nanocompósitos feitos com o polímero P3HT e nanopartículas de ouro (AuNP) passivadas por dodecanotiol revelam uma diminuição em eficiência de foto-conversão quando estes são aplicados em camadas ativas para a fabricação de dispositivos fotovoltaicos. Apesar de as AuNP demonstrarem absorção plasmon na região visível do espectro, este valor é muito baixo e pode estar associado à distribuição de tamanho das partículas. O fato da eficiência de *IPCE* ser prejudicada com a adição de nanopartículas ao polímero conjugado, pode estar ligada à camada passivadora formada nas AuNP. O passivante é composto por dodecanotióis, que apresentam característica isolante e podem estar interferindo de maneira prejudicial na transferência de cargas das nanopartículas ao polímero. Neste sentido, análises de morfologia tanto para as nanopartículas, quanto para os nanocompósitos são necessárias e complementares ao estudo.

Referências

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **318** (1985) 162.
- [2] S. Iijima, *Nature* **354** (1991) 56.
- [3] A. V. Rode, S. T. Hyde, E. G. Gamaly, R. G. Elliman, D. R. McKenzie, S. Bulcock, *Appl. Phys A* **69** (1999) S755.
- [4] M. Terrones, *Anu. Ver. Mater. Res.* **33** (2003) 419.
- [5] H. J. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Nature* **384** (1996) 147.
- [6] C. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennent, *Appl. Phys. Lett* **70** (1997) 1480.
- [7] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, *Science* **287** (2000) 1801.
- [8] H. Zengin, W. Zhou, J. Jin, R. Czerw, D. W. Smith Jr, L. Echegoyen, D. L. Carroll, S. H. Foulger, and J. Ballato, *Adv. Materials* **14** (2002) 1480.
- [9] E. Kymakis, G. A. J. Amaratunga, *Synth. Metals* **142** (2004) 161.
- [10] R. Ramasubramaniam, J. Chen, H. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 2928.
- [11] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, and Ph. Avouris, *Appl. Phys. Lett* **73** (1998) 2447.
- [12] E. Kymakis and G. A. J. Amaratunga, *Appl. Phys. Lett* **80** (2002) 112.
- [13] H. Ago, K. Petritsch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, and R. H. Friend, *Adv. Materials* **11** (1999) 1281.
- [14] A. Star, Y. Lu, K. Bradley, and G. Grüner, *Nano Lett.* **4** (2004) 1587.
- [15] J. Kim, M. Kim, J. Choi, *Synth. Metals* **139** (2003) 565.
- [16] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 1579.
- [17] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 1804.
- [18] J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, *Nature* **391** (1998) 59.
- [19] T. W. Odom, J. L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, *Nature* **391** (1998) 62.

- [20] W. A. De Heer, A. Chatelain, D. Ugarte, *Science* **270** (1995) 1179.
- [21] H. Dai, E. W. Wong, C. M. Lieber, *Science* **272** (1996) 523.
- [22] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, et al, *Science* **273** (1996) 483.
- [23] T. W. Ebbesen, P.M. Ajayan, *Nature* **352** (1992) 220.
- [24] T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. Tománek, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 10694.
- [25] W. K. Hsu, J. P. Hare, M. Terrones, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Chem. Phys. Lett* **262** (1996) 161.
- [26] M. C. Schnitzler, M. M. Oliveira, D. Ugarte, A. J. G. Zarbin, *Chem. Phys. Lett.* **381** (2003) 541.
- [27] Q. Li, H. Yan, J. Zhang, Z. Liu, *Carbon* **42** (2004) 829.
- [28] C. D. Canestraro, M. C. Schnitzler, A. J.G. Zarbin, M.G.E. da Luz, L. S. Roman, *Appl. Surf. Science* **252** (2006) 5575.
- [29] M. Koehler, C. D. Canestraro, M. C. Schnitzler, M. M. Oliveira, A. J. G. Zarbin, L. S. Roman, M. G. E. da Luz, *Europhysics Lett.* **79** (2007) 47011.
- [30] Carla D. Canestraro, “Influência de nanotubos de carbono em camadas ativas de dispositivos fotodetectores orgânicos”, dissertação de mestrado, Curitiba (2004).
- [31] S. Link, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 8410.
- [32] F. Kim, J. H. Song, Y. Peidong, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 14316.
- [33] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 668.
- [34] P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 7729.
- [35] F. Chen, J. Wu, C. Lee, Y. Hong, C. Kuo, M. H. Huang, *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 013305.
- [36] D. Zanchet, B. D. Hall, D. Ugarte, *Journal Of Physical Chemistry B* **104** (2000) 11013.
- [37] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 5^a ed., Oxford University Press, New York, 1994.

[38] B. D. Cullity, S. R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, 3^a ed., Prentice Hall, New Jersey 2001.

[39] M. M. Oliveira, D. Ugarte, D. Zanchet, Aldo J.G. Zarbin, *J. of Coll. and Interf. Sci.* **292** (2005) 429.

[40] H. Ozawa, M. Kawao, H. Tanaka, T. Ogawa, *Chem. Lett.* **38** (2009) 542.

Capítulo 5

Considerações finais

Os resultados apresentados na primeira parte desta tese (Capítulo 2) envolvem a caracterização óptica e elétrica do óxido de estanho dopado com flúor (FTO) mostrando a viabilidade da aplicação deste material como eletrodo transparente em células fotovoltaicas orgânicas. Os bons valores de transmitância e condutividade garantem a absorção de luz pela camada ativa, bem como o transporte de cargas ao circuito elétrico externo. O estudo das consequências da dopagem de flúor em níveis baixos, médios e altos, indicam que existe um valor limite para o qual a camada de óxido irá apresentar as condições necessárias para a transmissão e a condução elétrica. Para valores altos, o óxido volta a ser menos condutor e a quantidade de flúor também influencia as propriedades ópticas. Em termos de simulações teóricas, seria interessante investigar também as propriedades do SnO_2 intrínseco, considerando algumas vacâncias de oxigênio em sua estrutura, pois, o material apresenta-se não estequiométrico em sua forma natural.

Os resultados e discussões apresentados na segunda parte (Capítulos 3 e 4), mostram o estudo de camadas ativas para dispositivos fotovoltaicos orgânicos. O polímero politiofeno, depositado eletroquimicamente, mostra-se eficiente para dispositivos feitos em estrutura monocamada. As análises fotovoltaicas foram feitas sob luz monocromática e utilizando-se de uma fonte de luz de tungstênio. Um complemento para este estudo é a realização da simulação solar, através de medidas feitas sob luz branca e com uma fonte luminosa de xenônio, proporcionando maiores intensidades na região do ultra-violeta.

A aplicação de um novo polímero derivado de tiofeno (PFTBT) em células orgânicas mostra-se muito promissora. Os resultados de eficiência são comparáveis aos obtidos para um polímero comercial e mais altos quando comparados a trabalhos recentes feitos com novas sínteses de polímeros conjugados. Assim, espera-se que pela otimização de alguns parâmetros e condições de caracterização (como atmosfera inerte, por exemplo) este material venha apresentar resultados ainda mais promitentes.

A análise das respostas espectrais indicaram a formação de filmes mais cristalinos pelo aparecimento de valores em eficiência em regiões deslocadas no espectro. O complemento deste estudo poderá ser feito por análises morfológicas do contraste de fase, podendo comprovar a existência de regiões cristalinas e sustentar a hipótese da melhora em eficiência em certos comprimentos de onda.

Os nanocompósitos feitos com polímeros conjugados e nanopartículas metálicas revelam uma diminuição em eficiência de foto-conversão quando estes são aplicados em camadas ativas para a fabricação de dispositivos fotovoltaicos. Apesar de as AuNPs apresentarem absorção plasmon no espectro da luz visível, este valor é muito baixo e pode estar associado ao tamanho das nanopartículas. Assim, a caracterização através de microscopia eletrônica de transmissão é muito importante e complementar para a análise morfológica das partículas.

Os resultados apresentados nesta tese sugerem as seguintes linhas de pesquisa para trabalhos futuros:

- 1) Desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos orgânicos à base de poltiofeno eletroquímico, com a construção de estruturas bicamada utilizando-se de TiO_2 e fulerenos (parte deste trabalho já encontra-se em desenvolvimento com a parceria entre o Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados – DiNE, supervisionado pela Prof^a Lucimara S. Roman e com o laboratório de fotovoltaicos do INMETRO, com a participação do Dr. Rogério Valaski);
- 2) Síntese de novos polímeros para a comparação das características ópticas e elétricas encontradas para o PFTBT;
- 3) Desenvolvimento da estrutura “bicamada porosa” em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, com a utilização de nanotubos de carbono alinhados ao substrato;
- 4) Síntese de nanopartículas metálicas e polímeros conjugados em uma mesma rota de síntese para a aplicação em camadas ativas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos;

O desenvolvimento desta tese deu origem aos seguintes artigos científicos:

- 1) Canestraro, Carla D. ; Roman, Lucimara S. ; Persson, Clas . “Polarization dependence of the optical response in SnO₂ and the effects from heavily F doping”. Thin Solid Films, v. 517, p. 6301-6304, 2009;
- 2) Canestraro, C ; Oliveira, M ; Valaski, R ; Dasilva, M ; David, D ; Pepe, I ; Silva, A ; Roman, L ; Persson, C . “Strong inter-conduction-band absorption in heavily fluorine doped tin oxide”. Applied Surface Science, v. 255, p. 1874-1879, 2008.
- 3) Valaski, R ; Canestraro, C. D. ; Micaroni, L; Mello, R ; Roman, L . “Organic photovoltaic devices based on polythiophene films electrodeposited on FTO substrates”. Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 91, p. 684-688, 2007.
- 4) Koehler, M ; Canestraro, C. D ; Schnitzler, M. C ; Oliveira, M. M ; Zarbin, A. J. G ; Roman, L. S ; Luz, M. G. E. da Luz. “Evidence of fractal structure for charge transport in carbon-nanotube/conjugated-polymer composites”. Europhysics Letters, v. 79, p. 47011, 2007.

Os seguintes artigos foram publicados durante a formação acadêmica, mas não são discutidos nesta tese:

- 5) Canestraro, C ; Schnitzler, M ; Zarbin, A ; da Luz, M ; Roman, L . “Carbon nanotubes based nanocomposites for photocurrent improvement”. Applied Surface Science, v. 252, p. 5575-5578, 2006.
- 6) Roman, L ; Valaski, R ; Canestraro, C ; Magalhaes, E ; Persson, C ; Ahuja, R ; Dasilvajr, E ; Pepe, I ; Dasilva, A . “Optical band-edge absorption of oxide compound SnO₂”. Applied Surface Science, v. 252, p. 5361-5364, 2006.

- 7) Oliveira, M. M. ; Castro, E. G. ; Canestraro, C. D. ; Zanchet, D. ; Ugarte, D. ; Roman, L. S. ; Zarbin, A .J. G. . “A Simple Two-Phase Route to Silver Nanoparticles/Polyaniline Structures”. *Journal of Physical Chemistry. B*, v. 110, p. 17063-17069, 2006.
- 8) Natori, A ; Canestraro, C ; Roman, L ; Ceschin, A . “Modification of the sheet resistance of ink jet printed polymer conducting films by changing the plastic substrate”. *Materials Science and Engineering. B, Solid State Materials for Advanced Technology*, v. 122, p. 231-235, 2005.
- 9) Macedo, A. G. ; Cava, C. E. ; Canestraro, C. D. ; Contini, L. ; Roman, L. S. . “Morphology Dependence on Fluorine Doped Tin Oxide Film Thickness Studied with Atomic Force Microscopy”. *Microscopy & Microanalysis*, v. 11, p. 118, 2005.

Apêndice 1

Dependência da polarização nas respostas ópticas do SnO₂ e os efeitos da alta dopagem de flúor

As propriedades ópticas do SnO₂ intrínseco (TO) e dopado com flúor (FTO) são caracterizadas em termos da função dielétrica $\varepsilon(\hbar\omega) = \varepsilon_1(\hbar\omega) + i\varepsilon_2(\hbar\omega)$ através de cálculos teóricos de estrutura eletrônica. TO apresenta características de absorção intrigantes na região 3,0–8,0 eV:

- (i) na região de baixa energia da banda proibida fundamental ($3,2 < \hbar\omega < 3,9$ eV), as transições ópticas $\Gamma_3^+ \rightarrow \Gamma_1^+$ (máximo da banda de valência para o mínimo da banda de condução) são simetricamente proibidas, assim, a absorção é extremamente fraca;
- (ii) Na região de energias maiores ($3,9 < \hbar\omega < 5,1$ eV), transições $\Gamma_5^- \rightarrow \Gamma_1^+$ (da segunda banda de valência mais alta) são fortemente polarizadas perpendicularmente ao eixo cristalino principal c ;
- (iii) Transições polarizadas paralelamente ao eixo c são geradas de transições $\Gamma_2^- \rightarrow \Gamma_1^+$ (da terceira banda de valência mais alta), e são dominantes para energias altas ($5.1 < \hbar\omega$ eV).

TO altamente dopado (FTO) com concentrações de dopagem $n_F = 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ alteram a absorção significativamente:

- (iv) átomos de flúor substitucionais F_O geram absorções intra-banda de condução em 0,8, 2,2, e 3,8 eV, as quais baixam o valor da constante dielétrica para altas frequências ε_∞ ;
- (v) átomos de flúor intersticiais F_i são inativos como dopantes simples, mas atuam como aceitadores compensadores em FTO altamente dopados tipo-n. Isto explica a não-linearidade da resistividade com a concentração de F.

Neste estudo, utilizamos a teoria do funcional da densidade (DFT) a fim de se investigar a resposta óptica linear do TO e FTO em termos da função complexa dielétrica $\epsilon(\hbar\omega) = \epsilon_1(\hbar\omega) + i\epsilon_2(\hbar\omega)$ em relação a energia do fóton $\hbar\omega$. Nós consideramos três casos diferentes de dopagem: alta concentração de F substituindo sítios de oxigênio F_O , F em sítios intersticiais F_i , e o complexo F_O-F_i contendo átomos F substitucionais e intersticiais. Os resultados são apresentados em termo da função dielétrica complexa calculada $\epsilon(\hbar\omega)$, índice de refração complexo $\tilde{n}(\hbar\omega) = n(\hbar\omega) + i\kappa(\hbar\omega)$ e coeficiente de absorção $\alpha(\hbar\omega)$.

Detalhes computacionais

O óxido de estanho TO cristaliza na forma D_{4h}^{14} em termos de grupo especial. Com um átomo de flúor substituindo um sítio de oxigênio (isto é, F_O) a simetria cristalográfica muda para C_{2v} , e com um átomo de F em um sítio intersticial [isto é, F_i em $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ou $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$] para C_{2h} . A análise teórica foi feita através do método PAW/LDA+ U^{SIC} [10], usando potenciais $U_d(\text{cátion}) = 10$ eV and $U_s(\text{ânion}) = -6$ eV, os quais corrigem o *band gap* calculado por LDA e melhoram a localização dos estados de cátion d [1,2]. A dopagem é modelada por super-células $3 \times 3 \times 4$ com 216 átomos originalmente, considerando os parâmetros de rede experimentais para o TO: $a = 4,737$ Å, $c = 3,185$ Å, e $u = 0,307$ [5]. As concentrações do átomo F dopante para os 3 casos considerados são: $n_F = 3,9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para F substitucional FTO: F_O , $n_F = 3,9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para F intersticial FTO: F_i e $n_F = 7,8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para ambos casos FTO: $F_O F_i$. Os íons do FTO são relaxados em termos do algoritmo *quasi-Newton* com convergência das forças nos átomos, utilizando 8 pontos \mathbf{k} na zona de Brillouin irredutível e com energia de corte em 400 eV. A parte imaginária $\epsilon_2(\hbar\omega)$ da função dielétrica, a qual está relacionada à absorção óptica, é obtida da estrutura eletrônica pela densidade conjunta dos estados, a distribuição de Fermi, a matriz dos elementos de momentum $\langle \mathbf{k}, j | \hat{p} | \mathbf{k}, j' \rangle$, e usando uma matriz $3 \times 3 \times 3$ de pontos \mathbf{k} . A parte real $\epsilon_1(\hbar\omega)$ é obtida pela relação de transformação

Kramers-Kroning, pela qual o índice de refração complexo $\tilde{n}(\hbar\omega) = [\frac{1}{2}(|\epsilon(\hbar\omega)| + \epsilon_1(\hbar\omega))]^{1/2} + i[\frac{1}{2}(|\epsilon(\hbar\omega)| - \epsilon_1(\hbar\omega))]^{1/2}$ e o coeficiente de absorção $\alpha(\hbar\omega) = \omega/c \cdot (2|\epsilon(\hbar\omega)| - 2\epsilon_1(\hbar\omega))^{1/2}$ (c é a velocidade da luz), são determinados diretamente.

Resultados e discussões

A função dielétrica complexa e o índice de refração complexo para o TO e FTO estão representados na figura 1. Os gráficos (a) e (b) mostram resultados para o TO. Nota-se uma resposta óptica fraca $\epsilon_2(\hbar\omega)$ próxima à energia de banda proibida fundamental $E_g = 3,2$ eV, e o início da absorção ocorre em torno de 3,9 eV [8]. Uma forte dependência com a polarização ocorre para o TO, principalmente para $\epsilon_2(\hbar\omega)$ na região $3,9 < \hbar\omega < 5,1$ eV onde $\epsilon_2(\hbar\omega)$ é quase completamente polarizada perpendicularmente: $\epsilon_2^\perp \equiv [\epsilon_2^{xx}(\hbar\omega) + \epsilon_2^{yy}(\hbar\omega)]/2$. Na região para energias $5.1 < \hbar\omega$ eV, a polarização paralela $\epsilon_2^\parallel(\hbar\omega) \equiv \epsilon_2^{zz}(\hbar\omega)$ torna-se dominante. Isto se reflete na parte real da função dielétrica em toda região $0 < \hbar\omega < 8$ eV. As constantes dielétricas de alta frequência calculadas $\epsilon_\infty^\perp \equiv \epsilon_1^\perp(0 \ll \hbar\omega \ll E_g) = 3,6$ e $\epsilon_\infty^\parallel = 4,0$ para o TO foram obtidas em 2 eV para melhor serem comparadas aos valores das constantes do FTO. Estas constantes dielétricas são apenas um pouco maiores do que os valores obtidos em 0 eV (3,5 and 3,9, respectivamente), e concordam bem com os valores experimentais: $\epsilon_\infty^\perp = 3,8$ e $\epsilon_\infty^\parallel = 4,2$ [4,5].

Para níveis moderados de dopagem, espera-se que o F ocupe principalmente os sítios de oxigênio [7,17], criando doadores de carga que diminuem a resistividade do FTO para $\rho = 6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ com $n_F \approx 1,1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [17]. Não se espera que este tipo de doadores afete a estrutura de banda primária (sem dopagem), nem forme estados de defeitos dentro da banda proibida. Porém, estados de defeitos dentro da banda proibida já foram publicados para o FTO [3]. A função dielétrica calculada para o FTO:F_O [Fig. 1 (c-d)] mostra respostas claras nos picos em torno de 0,7, 2,2, e 3,8 eV, e uma resposta óptica como a do TO para energias $\hbar\omega > 5$ eV. Isto indica estados de defeitos dentro da região

da banda proibida, contudo, as análises da estrutura eletrônica do FTO:F_O revelam a inexistência de estados energéticos entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução.

As análises da matriz óptica dos elementos $\langle \mathbf{k}, j | \hat{p} | \mathbf{k}', j' \rangle$ prova que a resposta óptica para energias baixas é uma consequência da hibridização dos estados doadores do F com as bandas de condução (em torno de 0,6–0,8, 1,2–1,9, e 3,4–3,9 eV acima da banda de condução mais baixa), em combinação com o preenchimento das bandas de condução mais baixas pelos elétrons livres. Este fenômeno permite transições assistidas por fótons de elétrons livres para bandas de condução mais altas e não ocupadas, chamadas então de “transições intra-bandas de condução”, as quais geram resposta óptica para baixas energias. Os picos correspondentes às energias 2,2 e 3,8 eV são polarizadas perpendicularmente. Os resultados para energias $\hbar\omega > 4,5$ eV são similares aos encontrados para o TO, embora deslocados de $\sim 0,6$ eV para energias mais altas devido ao preenchimento das bandas, indicando absorção óptica acima do *gap* com um deslocamento de Burstein–Moss. As constantes dielétricas para o FTO:F_O são determinadas em $\hbar\omega = 2$ eV para evitar influências da absorção em baixas energias no nível de Fermi, pelos elétrons livres: $\epsilon_{\infty}^{\perp} = 3,1$ e $\epsilon_{\infty}^{\parallel} = 3,6$. Estes valores são menores que os encontrados para o TO, mas estão de acordo com resultados experimentais [4].

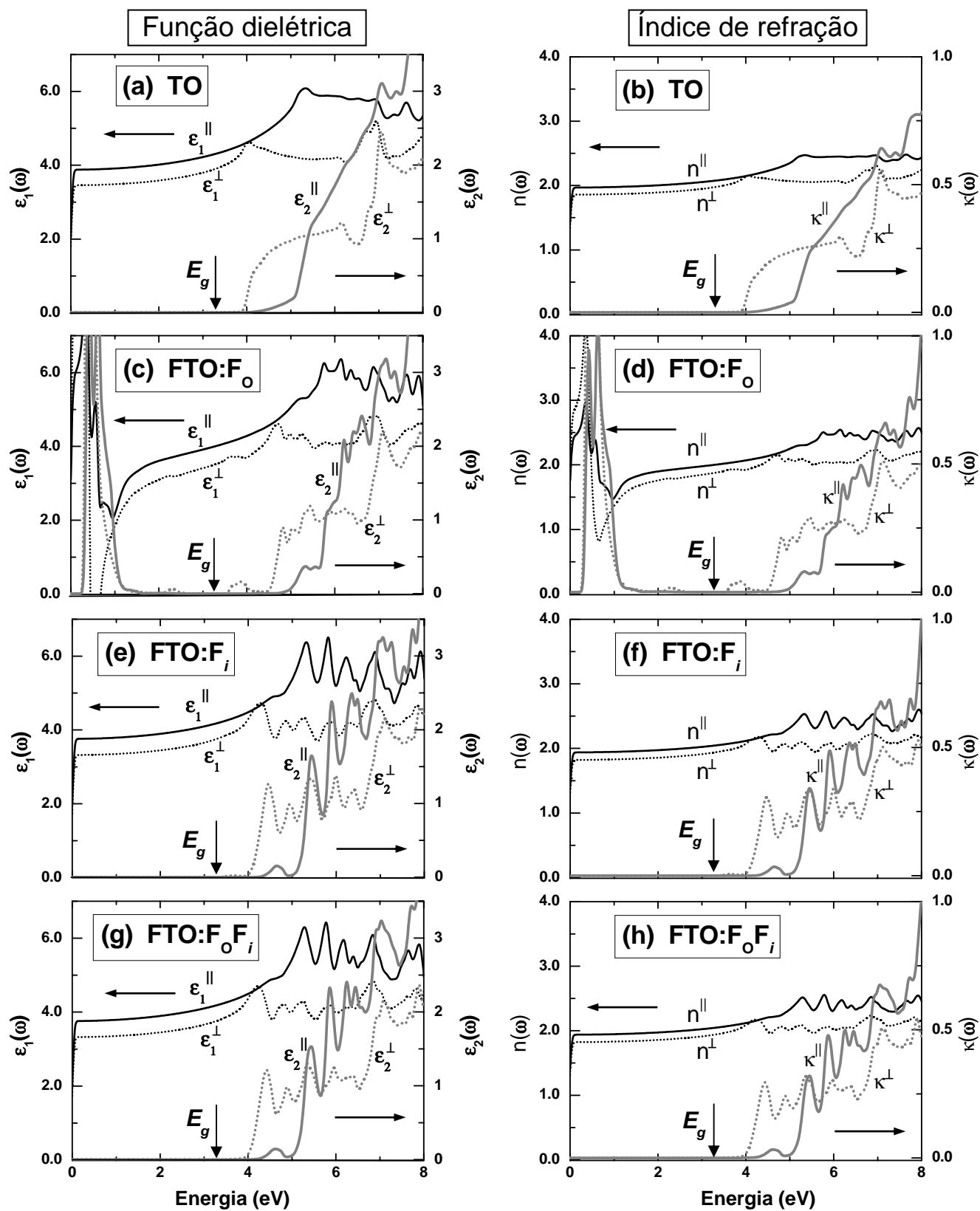


Figura 1 (página anterior) – A função dielétrica $\epsilon(\hbar\omega) = \epsilon_1(\hbar\omega) + i\epsilon_2(\hbar\omega)$ (coluna da esquerda) e o índice de refração $\tilde{n}(\hbar\omega) = n(\hbar\omega) + i\kappa(\hbar\omega)$ (coluna da direita) para o TO e o FTO mostram forte dependência com a polarização. O gap fundamental é $E_g \approx 3,2$ eV para ambos TO e FTO, mas o início da absorção óptica ocorre em torno de 4 eV com polarização predominantemente perpendicular. F_O é um doador [Figs. (c-d)] alterando a resposta óptica. F_i é um dopante inativo [Figs. (e-f)], mas atua como um aceitador compensador em FTO altamente dopado tipo-n [Figs. (g-h)].

Os átomos de flúor ocupando sítios intersticiais em $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ são esperados estarem presentes em FTO altamente dopados [5,7,17,]. Como dopante simples, o F_i é inativo [Fig. 1 (e-f)] e então a função dielétrica para o FTO: F_i é similar à do TO. As constantes dielétricas a alta frequência ($\epsilon_{\infty}^{\perp} = 3,4$ e $\epsilon_{\infty}^{\parallel} = 3,9$) são quase idênticas aos valores do *bulk*¹. Entretanto, em amostras de FTO altamente dopadas com uma forte característica tipo-n, uma adição de átomos de F intersticiais (F_i) irá compensar ativamente os elétrons livres. A razão para isto é que a distância média entre átomos de F no FTO com $n_F = 10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ é em torno de 9 Å, a qual pode ser comparada com o raio efetivo de Bohr em elétrons F_O doadores (~ 10 Å). Assim, F_O e F_i podem ligar-se tendo o TO como material base. Para fortificar este argumento, nós calculamos a energia total para o FTO com um átomo de F substitucional e um átomo de flúor intersticial (então, $n_F = 7,8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). A energia total diminui de 1,3 eV quando os dois dopantes estão próximos (distância de 2,2 Å), comparada de quando estes se encontram bem separados (11,6 Å), sugerindo a ligação entre F_O e F_i . Por outro lado, tendo dois átomos F_O próximos um do outro (distância de 2,7 Å), a energia total aumenta de 0,3 eV. Isto já era o esperado, já que o custo energético é maior para se formar um complexo de dois doadores. Portanto, há um ganho em energia para o FTO altamente dopado formando pares F_O-F_i , onde átomos F_i atuam como aceitadores compensadores. A figura 1 (g-h) demonstra que F_i são aceitadores ativos nos pares F_O-F_i . O sistema FTO: F_OF_i possui resposta óptica similar ao TO intrínseco, e as constantes dielétricas também são comparáveis ($\epsilon_{\infty}^{\perp} = 3,4$ e $\epsilon_{\infty}^{\parallel} = 3,9$ para FTO: F_OF_i). Assim, F_i compensa completamente os

¹ Bulk: termo utilizado para descrever o interior de um material, sem considerar efeitos da superfície.

elétrons doadores do F_O [ver Fig. 1 (c-d) e Fig. 1 (g-h)] e isto pode explicar porque o FTO apresenta resistividades altas para altas concentrações de flúor. A tabela 1 resume as constantes dielétricas e de refração polarizadas (em 2 eV) para o TO e os três casos de FTO descritos acima.

A origem para a forte dependência das respostas ópticas com a polarização está diretamente relacionada à simetria cristalográfica do TO e à estrutura de banda eletrônica. A banda de condução mínima no ponto Γ possui simetria Γ_1^+ e a banda de valência máxima possui simetria Γ_3^+ . Porém, as transições ópticas $\Gamma_3^+ \rightarrow \Gamma_1^+$ de um fóton são proibidas por argumentos da teoria de grupo e, assim, a absorção em $3,2 < \hbar\omega < 3,9$ eV é extremamente fraca (figura 2).

Tabela 1 – As constantes dielétricas para altas frequências ϵ_∞ e os índices de refração n_∞ são determinados em $\hbar\omega = 2$ eV. Os valores médios são obtidos pela relação $\epsilon_\infty^{med} = (2\epsilon_\infty^\perp + \epsilon_\infty^\parallel)/3$.

Óxido	ϵ_∞^\perp	$\epsilon_\infty^\parallel$	ϵ_∞^{med}	n_∞^\perp	n_∞^\parallel	n_∞^{med}
TO	3,6	4,0	3,7	1,9	2,0	1,9
TO Exp ^a	3,8	4,2	-	-	-	1,9
FTO:F _O	3,1	3,6	3,3	1,8	1,9	1,8
FTO:F _i	3,4	3,9	3,6	1,8	2,0	1,9
FTO:F _O F _i	3,4	3,9	3,6	1,9	2,0	1,9
FTO Exp ^b	-	-	3,7	-	-	1,9

^a Refs [6,7]

^b Refs [6,8]

Na região $3,9 < \hbar\omega < 5,1$ eV, a absorção é fortemente dominada por transições perpendiculares ao eixo c , enquanto que para energias mais altas $5,1 < \hbar\omega$ eV, a absorção mostra uma forte polarização paralela ao eixo c . Estes fenômenos podem ser explicados por argumentos de simetria: as transições $\Gamma_5^- \rightarrow \Gamma_1^+$ a partir da segunda banda mais alta de valência [$E_{v2}(\Gamma_5^-) = E_{v1}(\Gamma_3^+) - 0,7$ eV] são permitidas somente para luz perpendicularmente polarizada, enquanto as transições $\Gamma_2^- \rightarrow \Gamma_1^+$ a partir da terceira banda mais alta de valência [$E_{v3}(\Gamma_2^-) = E_{v1}(\Gamma_3^+) - 1,9$ eV] são permitidas somente para luz paralelamente polarizada. Desta maneira, o TO apresenta uma forte dependência da resposta óptica com a polarização $\epsilon_2(\hbar\omega)$ no intervalo $3,9 < \hbar\omega < 8,0$ eV, a qual é refletida em todo o intervalo $0 < \hbar\omega < 8,0$ eV para a parte real das funções dielétrica e de refração.

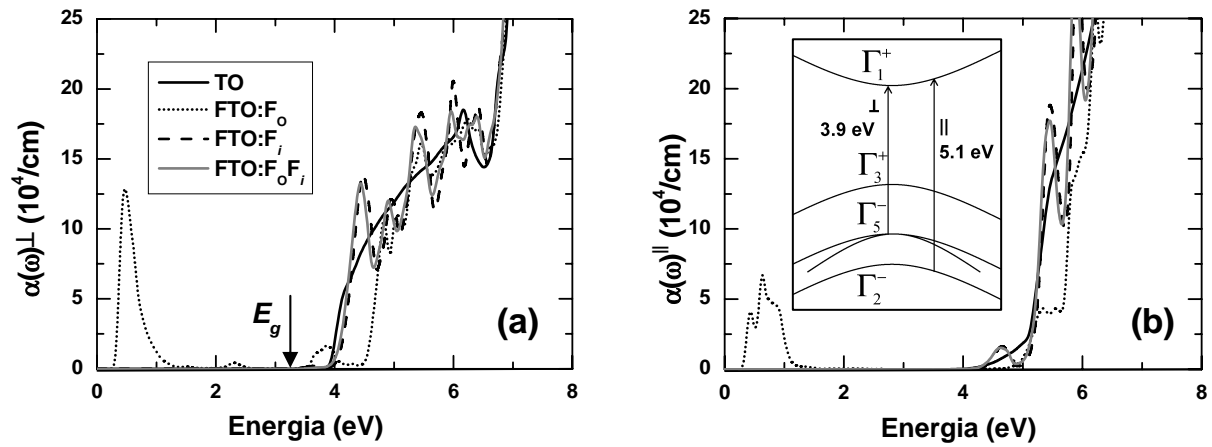


Figura2 – Coeficientes de absorção para o TO e FTO: (a) componente perpendicular $\alpha^\perp(\hbar\omega)$ e (b) componente paralela $\alpha^\parallel(\hbar\omega)$. TO e FTO apresentam baixa absorção em $\sim 3,2$ eV para o TO e FTO:F_i, mas forte absorção intra-banda de condução em 0,8, 2,2, e 3,8 eV para FTO:F_O. O pico em 2,2 eV é perpendicularmente polarizado. O *inset* na figura b mostra um esquema para a estrutura de banda do TO que explica as transições proibidas de absorção por simetria de grupo e a dependência da absorção com a polarização para energias $\hbar\omega > 3,9$ eV.

Conclusões

As propriedades ópticas para o TO intrínseco e o FTO (dopado com flúor) foram investigadas através de cálculos teóricos usando uma super-célula e o método PAW. Ambos TO e FTO apresentam transições ópticas proibidas $\Gamma_3^+ \rightarrow \Gamma_1^+$ além do *band gap* em energias $3,2 < \hbar\omega < 3,9$ eV, e forte dependência com a polarização acima de 3,9 eV. A média da constante dielétrica para altas energias $\epsilon_\infty^{ave} = (2\epsilon_\infty^\perp + \epsilon_\infty^\parallel)/3 = 3,7$ e o índice de refração para o TO, e a média das constantes do FTO $\epsilon_\infty^{ave} = 3,3$ para FTO:F_O, $\epsilon_\infty^{ave} = 3,6$ para FTO:F_i, e $\epsilon_\infty^{ave} = 3,6$ para FTO:F_OF_i concordam bem com os valores experimentais [8,24, 28,30,31]. Alta dopagem de F em sítios de O implica em elétrons livres na banda de condução, diminuindo a resistividade, mas isto também gera absorção relativamente alta na intra-banda de condução em 0,8, 2,2, e 3,8 eV. Desse modo, a constante dielétrica em $\hbar\omega = 2$ eV diminui. Em altos níveis de dopagem, átomos de flúor também ocupam posições intersticiais. Um dopante simples F_i é inativo e não afeta a absorção. Porém, para materiais com fortes características tipo-n, F_i atua como um aceitador compensador de cargas, e FTO:F_OF_i mostra um coeficiente de absorção similar ao TO intrínseco. Esta é uma importante explicação para o comportamento não-linear de resistividade no FTO, com o aumento desta para altas concentrações de dopagem.

Referências

-
- [1] C. Persson, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 073205.
 - [2] C. Persson, C. L. Dong, L. Vayssieres, A. Augustsson, T. Schmitt, M. Mattesini, R. Ahuja, J. Nordgren, C. L. Chang, A. Ferreira da Silva, J.-H. Guo, *Microelectron. J.* **37** (2006) 686.
 - [3] G. Sanon, R. Rup, A. Mansingh, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 5672.
 - [4] B. Sjterna, E. Olsson, C.G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 3797.
 - [5] H. Haitjema, J.J.Ph. Elich, C.J. Hoogendoorn, *Sol. Energ. Mater.* **18** (1989) 283.

[6] F. Demichelis, E. Minetti-Mezzetti, V. Smurro, A. Tagliaferro, E. Tresso, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **18** (1985) 1825.

[7] R. Summitt, *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 3762.

[8] A. E. Rakhshani, Y. Makdisi, H.A. Ramazaniyan, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 1049.

Apêndice 2

Transmissão e reflexão do sistema ar/filme/substrato, considerando reflexões múltiplas entre as interfaces internas

A transmissão, reflexão e absorção de um filme fino sobre um substrato absorvedor ou não absorvedor podem ser derivadas para a região livre de interferência do espectro eletromagnético, levando em conta as reflexões múltiplas entre as interfaces [1].

A figura 1 mostra um esquema de um sistema com duas camadas dielétricas onde P_i corresponde ao fluxo de energia total nas interfaces e direções indicadas. A absorção óptica nas camadas corresponde a A_j e é dada por:

$$A_j = e^{-\alpha_j d_j} \quad (1)$$

onde α_j é o coeficiente de absorção na camada j , e d_j é a espessura da camada respectiva. A reflexão nas interfaces é definida por:

$$R_{jk} = r_{jk} \cdot r_{jk}^* = \frac{(\tilde{n}_j - \tilde{n}_k) \cdot (\tilde{n}_j - \tilde{n}_k)^*}{(\tilde{n}_j + \tilde{n}_k) \cdot (\tilde{n}_j + \tilde{n}_k)^*} \quad (2)$$

onde \tilde{n}_j e \tilde{n}_k são os índices complexos de refração (coeficientes de Fresnel) entre as interfaces de dois materiais.

Considerando I_0 como a potência que incide normalmente ao meio 0 sendo identicamente igual a 1, a transmissão T será dada pela potência transmitida P_5 e a reflexão é dada por R . Levando em conta as reflexões múltiplas entre as interfaces, podemos escrever séries de equações para as potências em cada interface:

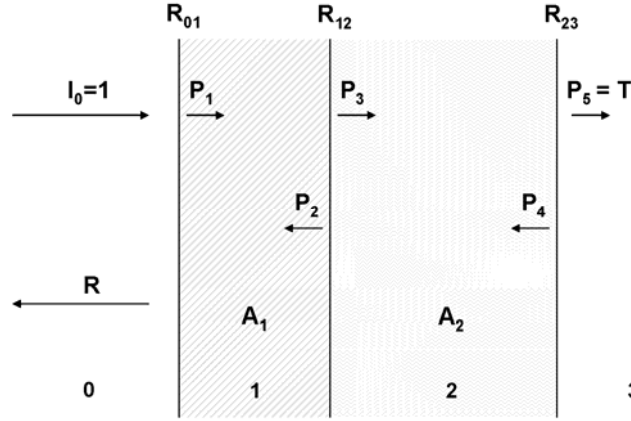


Figura 1 – Geometria de duas camadas utilizada na análise de transmissão e reflexão. Os meios 0, 1, 2 e 3 representam ar, filme, substrato e ar, respectivamente. P_i define as potências totais nas direções e interfaces indicadas. A potência de reflexão é dada por R_{jk} nas interfaces entre as camadas j e k , enquanto que A_j corresponde à absorção na camada j .

$$\begin{aligned}
 P_1 &= (1 - R_{01}) + P_2 A_1 R_{01} \\
 P_2 &= P_1 A_1 R_{12} + P_4 A_2 (1 - R_{12}) \\
 P_3 &= P_1 A_1 (1 - R_{12}) + P_4 A_2 R_{12} \\
 P_4 &= P_3 A_2 R_{23}
 \end{aligned} \tag{3}$$

Assim, para a transmissão temos:

$$T = P_5 = P_3 A_2 (1 - R_{23}) \tag{4}$$

E para a reflexão:

$$R = R_{01} + P_2 A_1 (1 - R_{01}) \tag{5}$$

Das equações (3) à (5), podemos derivar expressões para T e R em termos da reflexão em cada interface R_{jk} e da absorção $A_j = e^{-\alpha_j d_j}$ em cada camada:

$$T = \frac{(1 - R_{01})(1 - R_{12})(1 - R_{23})A_1A_2}{1 - A_2^2R_{12}R_{23} - A_1^2R_{01}(R_{12} + A_2^2R_{23} - 2A_2^2R_{12}R_{23})} \quad (6)$$

$$R = R_{01} + \frac{A_1^2(1 - R_{01})^2(R_{12} + A_2^2R_{23} - 2A_2^2R_{12}R_{23})}{1 - A_2^2R_{12}R_{23} - A_1^2R_{01}(R_{12} + A_2^2R_{23} - 2A_2^2R_{12}R_{23})}$$

Três casos especiais podem ser derivados das equações (3) assim numerados:

(1) Sistema: ar/filme/substrato/ar, não considerando múltiplas reflexões internas. Neste caso, $R_{12} = R_{23} = 0$. As equações para transmissão e reflexão tornam-se:

$$T = (1 - R_{01})A_1A_2 \quad (7)$$

$$R = R_{01}$$

(2) Sistema: ar/substrato/ar, considerando reflexões múltiplas internas. Neste caso, $R_{01} = 0$, $R_{12} = R_{23}$ e $A_1 = 1$:

$$T = \frac{(1 - R_{23})^2 A_2}{1 - A_2^2 R_{23}^2} \quad (8)$$

$$R = \frac{R_{23} + A_2^2 R_{23} - 2A_2^2 R_{23}^2}{1 - A_2^2 R_{23}^2}$$

(3) Sistema: ar/substrato/ar, sem reflexões múltiplas internas. Neste caso, $R_{12} = R_{23} = 0$ and $A_1 = 1$:

$$T = (1 - R_{01})A_2 \quad (9)$$

$$R = R_{12}$$

Referência

[1] S.H. Wemple, J.A. Seman, Appl. Optics **12** (1973) 2947.